

PCT

世界知的所有権機関
国際特許事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H01F 1/11	A1	(11) 国際公開番号 WO98/38654 (43) 国際公開日 1998年9月3日(03.09.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00764 (22) 国際出願日 1998年2月25日(25.02.98) (30) 優先権データ 特願平9/56836 1997年2月25日(25.02.97) JP 特願平9/273931 1997年9月19日(19.09.97) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) ティーディーケー株式会社(TDK CORPORATION)(JP/JP) 〒103-0027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 田口 仁(TAGUCHI, Hitoshi)(JP/JP) 飯田和昌(IIIDA, Kazumasa)(JP/JP) 増澤清幸(MASUZAWA, Kiyoyuki)(JP/JP) 皆地良彦(MINACHI, Yoshihiko)(JP/JP) 〒103-0027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 石井陽一, 外(ISHII, Yoichi et al.) 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3F Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: OXIDE MAGNETIC MATERIAL, FERRITE PARTICLE, SINTERED MAGNET, BONDED MAGNET, MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND MOTOR (54) 発明の名称 酸化物磁性材料、フェライト粒子、焼結磁石、ボンディッド磁石、磁気記録媒体およびモータ (57) Abstract There are provided a ferrite magnet having a high residual magnetic flux density and a high coercive force, that have not been accomplished by conventional hexagonal system ferrite magnets, by realizing a hexagonal system ferrite having a high saturation magnetization and a high magnetic anisotropy, a ferrite magnet having extremely excellent characteristics of the coercive force, and a coercive force which does not much drop particularly in a low temperature range, a ferrite magnet produced using relatively coarse ferrite particles having a grain size of above 1 μ m and having a high residual magnetic flux density and a high coercive force, and a magnetic recording medium having a high residual magnetic flux density and being thermally stable. Ferrite particles, a sintered magnet, a bonded magnet, a magnetic recording medium, etc., are constituted by using an oxide magnetic material comprising an oxide magnetic material which contains a ferrite having a hexagonal system structure as the main phase and having a composition comprising 1 to 13 at% of A, 0.05 to 10 at% of R, 80 to 95 at% of Fe and 0.1 to 5 at% of M based on the total of the metal elements of A, R, Fe and M to where A is at least one kind of elements selected from the group of Sr, Ba, Ca and Pb and essentially including Sr, R is at least one kind of elements selected from rare earth elements (inclusive of Y) and Bi and essentially including La and M is Co alone, or both Co and Zn. <p>(1) ... sintering temperature (2) ... (in the drawings, x = y)</p>		

(57) 要約

本発明は、飽和磁化と磁気異方性が共に高い六方晶フェライトを実現することにより、従来の六方晶フェライト磁石では達成不可能であった高い残留磁束密度と高い保磁力とを有するフェライト磁石を提供し、高い残留磁束密度と高い保磁力とを有すると共に、保磁力の温度特性が極めて優れ、特に低温域においても保磁力の低下が少ないフェライト磁石を提供し、粒径 $1\mu\text{m}$ を超える比較的粗いフェライト粒子を用いて高残留磁束密度と高保磁力とを有するフェライト磁石し、高い残留磁束密度を有し、熱的にも安定な磁気記録媒体を提供することを目的とし、この目的を達成するため、六方晶構造を有するフェライトを主相とし、かつSr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、Srを必ず含むものをAとし、希土類元素（Yを含む）およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含むものをRとし、CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、A、R、FeおよびMそれぞれの金属元素の総計の構成比率が、全金属元素量に対し、A：1～13原子%、R：0.05～10原子%、Fe：80～95原子%、M：0.1～5原子%である組成を有する酸化物磁性材料を用い、フェライト粒子、焼結磁石、ボンディット磁石、磁気記録媒体などを構成することとした。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	ST	セント・ヘレナ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MC	モナコ	TC	トリニダード・トバゴ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BB	バルバドス	GM	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BE	ベルギー	CN	中国	MK	マケドニア共和国	TT	トリニダード
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ			UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	US	米国
BS	バハマ	IE	アイルランド	MR	モロッコ	SZ	ス威士ランド
BT	ブータン	IL	イスラエル	MW	マラウイ	TD	チャド
BV	ベルモント	IS	アイスランド	MX	メキシコ	TF	フランス領南方・極地地域
CA	カナダ	IT	イタリア	NE	ニジェール	VG	ヴァージン諸島
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	NL	オランダ	VI	ヴァージン諸島
CD	コンゴ民主共和国			NZ	ニュージーランド	WF	ワリス・フツナ
CE	コートジボワール	KE	ケニア			YU	ユーゴスラビア
CF	中央アフリカ共和国	KR	韓国	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ民主共和国	KG	キルギス	PL	ポーランド		
CH	スイス	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CI	コートジボワール	LA	ラオス	RO	ルーマニア		
CK	クック諸島	LC	セント・ルシア	RU	ロシア		
CL	チリ	LR	リベリア	SE	スウェーデン		
CM	カメルーン	LS	レソト	SG	シンガポール		
CN	中国			SI	スロベニア		
CO	コロンビア			SK	スロバキア		
CR	コスタリカ			SL	シエラレオネ		
CU	キューバ						
CV	カーボベルデ						
CY	キプロス						
CZ	チェコ						
DE	ドイツ						
DK	デンマーク						
DM	ドミニカ						
DO	ドミニカ共和国						
DZ	アルジェリア						
EC	エクアドル						
EE	エストニア						
EG	エジプト						
EH	西サハラ						
ES	スペイン						

明細書

酸化物磁性材料、フェライト粒子、焼結磁石、ボンディッド磁石、磁気記録媒体およびモータ

技術分野

本発明は、それぞれフェライトを有する磁石粉末および焼結磁石と、前記磁石粉末をそれぞれ含むボンディッド磁石および磁気記録媒体と、フェライト相を含む薄膜磁性層を有する磁気記録媒体と、このような磁石を用いたモータとに関する。

背景技術

酸化物永久磁石材料には、六方晶系のSrフェライトまたはBaフェライトがあるが、現在はマグネトプランバイト型(M型)のSrフェライト、またはBaフェライトが主に用いられており、これらの焼結磁石やボンディッド磁石が製造されている。

磁石特性のうち特に重要なものは、残留磁束密度(B_r)および固有保磁力(H_{cJ})である。

B_r は、磁石の密度およびその配向度と、その結晶構造で決まる飽和磁化($4\pi I_s$)とで決定され、

$$B_r = 4\pi I_s \times \text{配向度} \times \text{密度}$$

で表わされる。M型のSrフェライトやBaフェライトの $4\pi I_s$ は約4.65 kGである。密度と配向度とは、最も高い値が得られる焼結磁石の場合でもそれぞれ98%程度が限界である。したがって、これらの磁石の B_r は4.46 kG程度が限界であり、4.5 kG以上の高い B_r を得ることは、従来、実質的に不可能で

あった。

本発明者らは、特開平9-115715号公報において、M型フェライトに例えばLaとZnとを適量含有させることにより、 $4\pi I_s$ を最高約200G高めることが可能であり、これによって4.5kG以上のBrが得られることを見出した。しかしこの場合、後述する異方性磁場 (H_a) が低下するため、4.5kG以上のBrと3.5kOe以上のHcJとを同時に得ることは困難であった。

HcJは、異方性磁場 ($H_a (=2K_1/I_s)$) と単磁区粒子比率 (f_c) との積 ($H_a \times f_c$) に比例する。ここで、 K_1 は結晶磁気異方性定数であり、 I_s と同様に結晶構造で決まる定数である。M型Baフェライトの場合、 $K_1=3.3 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$ であり、M型Srフェライトの場合、 $K_1=3.5 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$ である。このように、M型Srフェライトは最大の K_1 をもつことが知られているが、 K_1 をこれ以上向上させることは困難であった。

一方、フェライト粒子が単磁区状態となれば、磁化を反転させるためには異方性磁場に逆らって磁化を回転させる必要があるから、最大のHcJが期待される。フェライト粒子を単磁区粒子化するためには、フェライト粒子の大きさを下記の臨界径 (d_c) 以下にすることが必要である。

$$d_c = 2 (k \cdot T_c \cdot K_1 / a)^{1/3} / I_s$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T_c はキュリー温度、 a は鉄イオン間距離である。M型Srフェライトの場合、 d_c は約 $1 \mu\text{m}$ であるから、例えば焼結磁石を作製する場合は、焼結体の結晶粒径を $1 \mu\text{m}$ 以下に制御することが必要になる。高いBrを得るための高密度化かつ高配向度と同時に、このように微細な結晶粒を実現することは従来困難であったが、本発明者らは特開平6-53064号公報において、新しい製造方法を提案し、従来にない高特性が得られることを示した。しかし、この方法においても、Brが4.4kGのときにはHcJが4.0kOe程度となり、4.4kG以上の高いBrを維持してかつ4.5kOe以上の高いHcJ

を同時に得ることは困難であった。

また、焼結体の結晶粒径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下に制御するためには、焼結段階での粒成長を考慮すると、成形段階での粒子サイズを好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下にする必要がある。このような微細な粒子を用いると、成形時間の増加や成形時のクラックの増加などにより、一般的に生産性が低下するという問題がある。このため、高特性化と高生産性とを両立させることは非常に困難であった。

一方、高いHcJを得るためには、 Al_2O_3 や Cr_2O_3 の添加が有効であることが従来から知られていた。この場合、 Al^{3+} や Cr^{3+} はM型構造中の「上向き」スピンをもつ Fe^{3+} を置換してH_aを増加させると共に、粒成長を抑制する効果があるため、 4.5 kOe 以上の高いHcJが得られる。しかし、Isが低下すると共に焼結密度も低下しやすくなるため、Brは著しく低下する。このため、HcJが 4.5 kOe となる組成では最高でも 4.2 kG 程度のBrしか得られなかった。

ところで、従来のM型フェライト焼結磁石のHcJの温度依存性は $+130\text{ e}/^\circ\text{C}$ 程度で、温度係数は $+0.3\sim+0.5\text{ \%}/^\circ\text{C}$ 程度の比較的大きな値であった。このため、低温側でHcJが大きく減少し、減磁する場合があった。この減磁を防ぐためには、室温におけるHcJを例えば 5 kOe 程度の大きな値にする必要がある。このため、同時に高いBrを得ることは実質的に不可能であった。M型フェライト粉末のHcJの温度依存性は異方性焼結磁石に比べると優れているが、それでも少なくとも $+80\text{ e}/^\circ\text{C}$ 程度で、温度係数は $+0.15\text{ \%}/^\circ\text{C}$ 以上であり、温度特性をこれ以上改善することは困難であった。

本発明者らは、特開平6-53064号公報において、粉碎によってフェライト粒子に結晶歪みを導入することにより、HcJの温度変化率を低減できることを提案した。しかし、この場合、粒子のHcJも同時に低下するため、サブミクロンサイズのM型Srフェライトを用いたとしても、高いHcJと優れたHcJの温度特性を同時に実現することは困難であった。

フェライト磁石は、耐環境性に優れ安価でもあることから、自動車の各部に用いられるモータなどに使用されることが多い。自動車は、寒冷あるいは酷暑の環境で使用されることがあり、モータにもこのような厳しい環境下での安定した動作が要求される。しかし、従来のフェライト磁石は、上述したように低温環境下での保磁力の劣化が著しく、「低温減磁」と称する不可逆減磁が起きる場合があり問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、飽和磁化と磁気異方性が共に高い六方晶フェライトを実現することにより、従来の六方晶フェライト磁石では達成不可能であった高い残留磁束密度と高い保磁力とを有するフェライト磁石を提供することである。また、本発明の他の目的は、高い残留磁束密度と高い保磁力とを有すると共に、保磁力の温度特性が極めて優れ、特に低温域においても保磁力の低下が少ないフェライト磁石を提供することである。また、本発明の他の目的は、粒径 $1\mu\text{m}$ を超える比較的粗いフェライト粒子を用いて高残留磁束密度と高保磁力とを有するフェライト磁石を実現することである。また、本発明の他の目的は、高い残留磁束密度を有し、熱的にも安定な磁気記録媒体を提供することである。また、本発明の他の目的は、高効率、高トルクで小型・軽量化の可能なモータを提供することである。

このような目的は、下記(1)～(15)のいずれかの構成により達成される。

(1) 六方晶構造を有するフェライトを主相とし、かつSr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、Srを必ず含むものをAとし、

希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含むものをRとし、

CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、

A, R, Fe および M それぞれの金属元素の総計の構成比率が、全金属元素量に対し、

A : 1 ~ 13 原子%、

R : 0.05 ~ 10 原子%、

Fe : 80 ~ 95 原子%、

M : 0.1 ~ 5 原子%

である組成を有する酸化物磁性材料。

(2) 式 I $A_x R_y (Fe_z M_w) O_{10}$

と表したとき、

$0.04 \leq x \leq 0.9$ 、

$0.04 \leq y \leq 0.5$ 、

$0.7 \leq z \leq 1.2$

である (1) の酸化物磁性材料。

(3) 前記 M 中の Co の比率が 10 原子% 以上である (1) の酸化物磁性材料。

(4) (1) の酸化物磁性材料を含有するフェライト粒子。

(5) 式 I $A_x R_y (Fe_z M_w) O_{10}$

と表したとき、

$0.04 \leq x \leq 0.9$ 、

$0.04 \leq y \leq 0.5$ 、

$0.8 \leq x/y \leq 2.0$ 、

$0.7 \leq z \leq 1.2$

である (4) のフェライト粒子。

(6) Sr, Ba, Ca および Pb から選択される少なくとも 1 種の元素であって、Sr を必ず含むものを A とし、

希土類元素 (Y を含む) および Bi から選択される少なくとも 1 種の元素であ

ってLaを必ず含むものをRとし、

CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、

A. R, FeおよびMを含有し、

-50℃~50℃における固有保磁力(HcJ)の温度依存性(Oe/℃)の絶対値を $|\Delta HcJ/\Delta T|$ と表し、HcJの単位をkOeとしたとき、

$$\text{式III} \quad |\Delta HcJ/\Delta T| \leq 5/3 HcJ - 7/3$$

を満足する固有保磁力(HcJ)および温度依存性(Oe/℃)を有するフェライト粒子。

(7) (4)のフェライト粒子を含むボンディッド磁石。

(8) (1)の酸化物磁性材料を含有する焼結磁石。

(9) 式II $A_{1-x}R_x(Fe_{1-y}M_y)_zO_{10}$

と表したとき、

$$0.04 \leq x \leq 0.9,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.4 \leq x/y \leq 4,$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

である(8)の焼結磁石。

(10) 25℃での固有保磁力HcJ(単位kOe)と残留磁束密度Br(単位kG)とが、 $HcJ \geq 4$ のとき

$$\text{式IV} \quad Br + 1/3 HcJ \geq 5.75$$

を満足し、 $HcJ < 4$ のとき

$$\text{式V} \quad Br + 1/10 HcJ \geq 4.82$$

を満足する(8)の焼結磁石。

(11) -25℃での保磁力HcJ(単位kOe)と残留磁束密度Br(単位kG)とが、

$$\text{式VI } B_r + 1/3 H_c J \geq 5.95$$

を満足する(8)の焼結磁石。

(12) $-50^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ における保磁力の温度係数の絶対値が 0.25% / $^\circ\text{C}$ 以下である(8)の焼結磁石。

(13) Sr, Ba, CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、Srを必ず含むものをAとし、

希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含むものをRとし、

CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、

A, R, FeおよびMを含有し、

25°C での保磁力 $H_c J$ (単位kOe)と残留磁束密度 B_r (単位kG)とが、 $H_c J \geq 4$ のとき

$$\text{式IV } B_r + 1/3 H_c J \geq 5.75$$

を満足し、 $H_c J < 4$ のとき

$$\text{式V } B_r + 1/10 H_c J \geq 4.82$$

を満足する焼結磁石。

(14) Sr, Ba, CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、Srを必ず含むものをAとし、

希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含むものをRとし、

CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、

A, R, FeおよびMを含有し、

-25°C での保磁力 $H_c J$ (単位kOe)と残留磁束密度 B_r (単位kG)とが、

$$\text{式VI } B_r + 1/3 H_c J \geq 5.95$$

を満足する焼結磁石。

(15) (8) の焼結磁石を有するモータ。

(16) (1) の酸化物磁性材料を含有する薄膜磁性層を有する磁気記録媒体。

作用および効果

本発明では、上記各式に示されるように、六方晶 Sr フェライトにおいて、少なくとも、 La と Co を共に最適含有させるような組成とする。その結果、 I_s を低下させず、むしろ I_s を高めると同時に K_1 を高めることにより H_A を増加させることができ、これにより高 B_r かつ高 H_{cJ} を実現した。具体的には、本発明の焼結磁石では、 $25^\circ C$ 程度の常温において、上記式 IV または上記式 V を満足する特性が容易に得られる。従来の Sr フェライト焼結磁石では、 $4.4 kG$ の B_r と $4.0 kOe$ の H_{cJ} とが得られたことは報告されているが、 H_{cJ} が $4 kOe$ 以上であって、かつ上記式 IV を満足する特性のものは得られていない。すなわち、 H_{cJ} を高くした場合には B_r が低くなってしまふ。本発明の焼結磁石において、 Co と Zn とを複合添加した場合、保磁力は Co 単独添加よりも低くなり、 $4 kOe$ を下回ることもあるが、残留磁束密度は著しく向上する。このとき、上記式 V を満足する磁気特性が得られる。従来、 H_{cJ} が $4 kOe$ 未満の Sr フェライト焼結磁石において、上記式 V を満足するものは得られていない。

本発明によるフェライトは、異方性定数 (K_1) または異方性磁場 (H_A) が従来のフェライトよりも大きくなるため、同じ粒子サイズであればより大きな H_{cJ} が得られ、また同じ H_{cJ} を得るのであれば、粒子サイズを大きくすることができる。例えば焼結体の平均粒径が、 $0.3 \sim 1 \mu m$ だと $4.5 kOe$ 以上の H_{cJ} が得られ、 $1 \sim 2 \mu m$ でも $3.5 kOe$ 以上の H_{cJ} を得ることができる。このため、粉碎時間や成形時間を短縮することができ、また、製品歩留まりの改善が可能となる。

本発明の組成における M 型フェライトは、飽和磁化 ($4\pi I_s$) が約 2% 増加す

るとともに、結晶磁気異方性定数 (K_1) または異方性磁場 (H_A) が最高 10 ~ 20 % 増加する。結晶磁気異方性定数 (K_1) または異方性磁場 (H_A) を精度よく測定することは簡単ではなく、確立した方法はないが、例えばトルクメータにより異方性試料のトルク曲線を測定、解析して、結晶磁気異方性定数 (K_1 , K_2 等) を算出する方法や、異方性試料の初磁化曲線を磁化容易軸方向 (c 軸) と磁化困難軸方向 (a 軸) で各々測定して、その交点から異方性磁場 (H_A) を求める方法、あるいは 磁化困難軸方向 (a 軸) の初磁化曲線の二階微分から求める方法などがある。

異方性試料の初磁化曲線を磁化容易軸方向 (c 軸) と磁化困難軸方向 (a 軸) で各々測定して、その交点から異方性磁場 (H_A) を求める方法によって、本発明の H_A を求めると、後述の表 6 に示すように少なくとも 19 kOe 以上、さらに最高 20 kOe 以上の高い値が得られる。これは、従来の組成の Sr フェライトに比べて、最高 10 % 以上の改善になる。

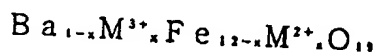
本発明は、特に焼結磁石に適用した場合に H_{cJ} 向上効果が大きいが、本発明にしたがって製造されたフェライト粒子をプラスチックやゴムなどのバインダと混合したボンディッド磁石としてもよい。

本発明のフェライト粒子および焼結磁石は H_{cJ} の温度依存性が小さく、特に本発明のフェライト粒子では H_{cJ} の温度依存性が著しく小さい。具体的には、本発明の焼結磁石の -50 ~ 50 °C における H_{cJ} の温度係数 (絶対値) は、120e/°C 以下 (0.25 %/°C 以下) であり、90e/°C 以下 (0.20 %/°C 以下) とすることも容易にできる。また、本発明のフェライト粒子の -50 ~ 50 °C における H_{cJ} の温度係数 (絶対値) は、70e/°C 以下 (0.1 %/°C 以下) であり、50e/°C 以下 (0.05 %/°C 以下) とすることも容易にでき、温度係数をゼロとすることも可能である。そして、このように H_{cJ} の温度特性が良好であることから、-25 °C において上記式 VI を満足する良好な磁気特性が得られる。低温環

境下におけるこのような高磁気特性は、従来のSrフェライト磁石では達成できなかったものである。

本発明は、上記フェライト粒子がバインダ中に分散された磁性層を有する塗布型磁気記録媒体も包含する。また、本発明は、上記磁石と同様な六方晶マグネトプランバイト型フェライト相を有する薄膜磁性層をもつ磁気記録媒体も包含する。これらいずれの場合でも、高残留磁束密度を活かして高出力および高S/Nの磁気記録媒体が実現する。また、本発明の磁気記録媒体は、垂直磁気記録媒体として利用できるのもので、記録密度を高くすることができる。また、HcJの温度係数（絶対値）を小さくできるので、熱的にも安定な磁気記録媒体を実現することができる。

ところで、Bull. Acad. Sci. USSR, phys. Ser. (English Transl.) vol. 25, (1961) pp 1405-1408（以下、文献1）には、

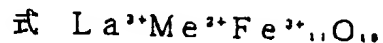


で表されるBaフェライトが記載されている。このBaフェライトにおいて、M²⁺はLa³⁺、Pr³⁺またはBi³⁺であり、M²⁺はCo²⁺またはNi²⁺である。文献1のBaフェライトは、粉体か焼結体か不明確であるが、LaおよびCoを含有する点では本発明のSrフェライトと類似している。文献1のFig. 1には、LaおよびCoを含有するBaフェライトについてxの変化に伴う飽和磁化の変化が記載されているが、このFig. 1ではxの増大にともなって飽和磁化が減少している。また、文献1には保磁力が数倍になったとの記載があるが、具体的数値の記載はない。

これに対し本発明では、Srフェライト焼結磁石にLaとCoとをそれぞれ最適含有させた組成を用いることにより、HcJの著しい向上と共に、Brの微増を実現し、かつ、HcJの温度依存性の著しい改善をも成し遂げたものである。また、本発明は、Srフェライト磁石粉末にLaとCoとをそれぞれ最適含有さ

せることにより、Hclを増大させると共にその温度依存性を著しく減少させたものである。LaおよびCoの複合添加をSrフェライトに適用したときにこのような効果が得られることは、本発明において初めて見出されたものである。

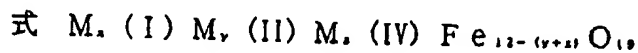
Indian Journal of Pure & Applied Physics Vol. 8, July 1970, pp. 412-415
(以下、文献2)には、



($\text{Me}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ または Mg^{2+})

で表わされるフェライトが記載されている。このフェライトは、LaおよびCoを同時に含有する点では本発明のフェライト粒子および焼結磁石と同じである。しかし、文献2において $\text{Me}^{2+} = \text{Co}^{2+}$ の場合の飽和磁化 σ_s は、室温で42 cgs unit、0 Kで50 cgs unitという低い値である。また、具体的な値は示されていないが、文献2には、保磁力は低く磁石材料にはならない、という記述がある。これは、文献2記載のフェライトの組成が本発明範囲を外れている(LaおよびCoの量が多すぎる)ためと考えられる。

特開昭62-100417号公報(以下、文献3)には、



で表される組成の等軸ヘキサフェライト顔料類が記載されている。上記式において、M(I)は、Sr、Ba、希土類金属等と、一価の陽イオンとの組み合わせであり、M(II)は、Fe(II)、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、CdまたはMgであり、M(IV)はTi等である。文献3に記載されたヘキサフェライト顔料類は、希土類金属とCoとを同時に含む点では本発明のフェライト粒子および焼結磁石と同じである。しかし、文献3には、LaとCoとを同時に添加した実施例は記載されておらず、これらの同時添加により飽和磁化および保磁力が共に向上する旨の記載もない。しかも、文献3の実施例のうちCoを添加したのでは、同時に元素M(IV)としてTiが添加されている。元素M(IV)、特に

Tiは、飽和磁化および保磁力を共に低下させる元素なので、文献3において本発明の構成および効果が示唆されていないのは明らかである。

特開昭62-119760号公報（以下、文献4）には、

マグネトプランバイト型のバリウムフェライトのBaの一部をLaで置換するとともに、Feの一部をCoで置換したことを特徴とする光磁気記録材料が記載されている。このBaフェライトにおいて、LaおよびCoを含有する点では本発明のSrフェライトと類似しているようにも見える。しかし、文献4のフェライトは光の熱効果を利用して磁性薄膜に磁区を書き込んで情報を記録し、磁気光学効果を利用して情報を読み出すようにした「光磁気記録」用の材料であり、本発明の磁石および「磁気記録」材料とは技術分野が異なる。また、文献4は(I)の組成式でBa, La, Coを必須とし、式(II)および(IV)では、これに4価以上の金属イオン（特定されていない）が添加された場合が示されているのみである。これに対し、本発明のフェライトは、Srを必須とするSrフェライトであり、これにLa, Coが適量添加される点で文献4の組成とは異なる。すなわち、本発明のSrフェライトは、上記文献1で説明したように、SrフェライトにLaとCoとをそれぞれ最適含有させた組成を用いることにより、HcIの著しい向上や、Brの微増を実現し、かつ、HcIの温度依存性の著しい改善等を可能としたものである。これは、文献4とは異なる本発明の組成において初めて実現されたものである。

特公昭5-41218号公報（以下文献5）には、M型Ba, Sr, Prフェライトの仮焼体に、CaO, SiO₂, CoO, (Cr, Al₂O₃の1種または2種)を添加することにより、高保磁力のフェライト焼結体が製造できる旨が記載されている。しかし、La等の希土類元素についてはまったく記載されていない。また、実施例に記載されている磁気特性も低く、同一のBrのもので比較すると、HcIは100Oe程度しか改善されていない。これは、本発明と異なっ

てLa等の希土類元素を含有していないためであり、文献5に記載されているフェライトと本発明のものとは明らかに異なっている。

図面の簡単な説明

図1は、Srフェライト焼結体についてLaおよびCoの置換率(x、y)と磁気特性との関係を示すグラフである。

図2は、Srフェライト焼結体についてLaおよびCoの置換率(x、y)と磁気特性との関係を示すグラフである。

図3は、Srフェライト焼結体についてLaおよびCoの置換率(x、y)と磁気特性との関係を示すグラフである。

図4は、Srフェライト焼結体についてLaおよびCoの置換率(x、y)とキュリー温度(T_c)との関係を示すグラフである。

図5は、Srフェライト焼結体について仮焼温度および焼結温度と磁気特性との関係を示すグラフである。

図6は、粒子構造を示す図面代用写真であって、Srフェライト仮焼体の走査型電子顕微鏡写真である。

図7は、粒子構造を示す図面代用写真であって、Srフェライト仮焼体の走査型電子顕微鏡写真である。

図8は、粒子構造を示す図面代用写真であって、Srフェライト仮焼体の走査型電子顕微鏡写真である。

図9は、粒子構造を示す図面代用写真であって、Srフェライト焼結体断面(結晶のa面と平行な断面)の走査型電子顕微鏡写真である。

図10は、粒子構造を示す図面代用写真であって、Srフェライト焼結体断面(結晶のa面と平行な断面)の走査型電子顕微鏡写真である。

図11は、粒子構造を示す図面代用写真であって、Srフェライト焼結体断面

(結晶の a 面と平行な断面) の走査型電子顕微鏡写真である。

図 1 2 は、粒子構造を示す図面代用写真であって、Sr フェライト焼結体断面(結晶の a 面と平行な断面) の走査型電子顕微鏡写真である。

図 1 3 は、Sr フェライト焼結体および Ba フェライト焼結体について、 H_{cJ} と、 $(BH)_{max}$ および B_r との関係を示すグラフである。

図 1 4 は、Sr フェライト仮焼体の H_{cJ} の温度依存性を示すグラフである。

図 1 5 は、Sr フェライト焼結体の H_{cJ} の温度依存性を示すグラフである。

図 1 6 は、異方性磁場 (H_A) 測定に用いた立方体状 Sr フェライト焼結体の結晶軸の方向を示す斜視図である。

図 1 7 は、Sr フェライト仮焼体について La の置換率と Co の置換率との関係が磁気特性に及ぼす影響を示すグラフである。

図 1 8 は、Sr フェライト焼結体について La の置換率と Co の置換率との関係が磁気特性に及ぼす影響を示すグラフである。

図 1 9 は、Sr フェライト焼結体について Co の置換率と Zn の置換率との関係が磁気特性に及ぼす影響を示すグラフである。

図 2 0 は、La 添加量の違いによる磁気特性を比較したグラフであって、仮焼温度を 1200℃ としたときの B_r - H_{cJ} 特性を示した図である。

図 2 1 は、La 添加量の違いによる磁気特性を比較したグラフであって、仮焼温度を 1200℃ としたときの ρ_s および H_{cJ} の特性を示した図である。

図 2 2 は、La 添加量の違いによる磁気特性を比較したグラフであって、仮焼温度を 1200℃ としたときの H_K / H_{cJ} および $(BH)_{max}$ を示した図である。

図 2 3 は、La 添加量の違いによる磁気特性を比較したグラフであって、仮焼温度を 1300℃ としたときの B_r - H_{cJ} 特性を示した図である。

図 2 4 は、La 添加量の違いによる磁気特性を比較したグラフであって、仮焼温度を 1300℃ としたときの H_{cJ} と H_K / H_{cJ} および B_r の特性を示した図で

ある。

図25は、La添加量の違いによる磁気特性を比較したグラフであって、仮焼温度を1300℃としたときの χ とBrおよびHcJの関係を示した図である。

図26は、仮焼温度を1250℃としたときの仮焼体の磁気特性(σ_s とHcJ)を示したグラフである。

図27は、図26の仮焼体を空气中1220℃で1時間焼成した焼結体の磁気特性(BrとHcJ)を示したグラフである。

図28は、図26の仮焼体を本焼成時の酸素濃度を100%としたときの焼結体のHcJから、酸素濃度を20%としたときの焼結体のHcJを引いた値をプロットした図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の酸化物磁性材料は、

六方晶フェライト、好ましくは六方晶マグネトプランバイト型(M型)フェライトを主相とし、かつSr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、Srを必ず含むものをAとし、希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含むものをRとし、CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、A、R、FeおよびMそれぞれの金属元素の総計の構成比率が、全金属元素量に対し、

A: 1~13原子%、

R: 0.05~10原子%、

Fe: 80~95原子%、

M: 0.1~5原子%

である組成を有する。

また、好ましくは、

A : 3 ~ 11 原子%、

R : 0.2 ~ 6 原子%、

Fe : 83 ~ 94 原子%、

M : 0.3 ~ 4 原子%であり、

より好ましくは、

A : 3 ~ 9 原子%、

R : 0.5 ~ 4 原子%、

Fe : 86 ~ 93 原子%、

M : 0.5 ~ 3 原子%である。

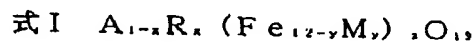
上記各構成元素において、Aは、Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、Srを必ず含む。Aが小さすぎると、M型フェライトが生成しないか、 α -Fe₂O₃等の非磁性相が多くなる。Aが大きすぎるとM型フェライトが生成しないか、SrFeO₃等の非磁性相が多くなる。A中のSrの比率は、好ましくは51原子%以上、より好ましくは70原子%以上、さらに好ましくは100原子%である。A中のSrの比率が低すぎると、飽和磁化向上と保磁力の著しい向上とを共に得ることができなくなる。

Rは、希土類元素（Yを含む）およびBiから選択される少なくとも1種の元素である。Rには、Laが必ず含まれる。Rが小さすぎると、Mの固溶量が少なくなり、本発明の効果が得られない。Rが大きすぎると、オルソフェライト等の非磁性の異相が多くなる。R中においてLaの占める割合は、好ましくは40原子%以上、より好ましくは70原子%以上であり、飽和磁化向上のためにはRとしてLaだけを用いることが最も好ましい。これは、六方晶M型フェライトに対する固溶限界量を比較すると、Laが最も多いためである。したがって、R中のLaの割合が低すぎるとRの固溶量を多くすることができず、その結果、元素Mの固溶量も多くすることができなくなり、本発明の効果が小さくなってしまう。

また、Biを併用すれば仮焼温度および焼結温度を低くすることができるので、生産上有利である。

元素Mは、CoであるかCoおよびZnである。Mが小さすぎると、本発明の効果が得られず、Mが大きすぎると、BrやHClが逆に低下し本発明の効果が得られない。M中のCoの比率は、好ましくは10原子%以上、より好ましくは20原子%以上である。Coの比率が低すぎると、保磁力向上が不十分となる。

また、好ましくは本発明の酸化物磁性材料は、



(x, y, zはモル数を表す)

と表したとき、

$$0.04 \leq x \leq 0.9, \text{ 特に } 0.04 \leq x \leq 0.6,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

である。

また、より好ましくは

$$0.04 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

であり、さらに好ましくは

$$0.1 \leq x \leq 0.4,$$

$$0.1 \leq y \leq 0.4,$$

$$0.8 \leq z \leq 1.1$$

であり、特に好ましくは

$$0.9 \leq z \leq 1.05$$

である。

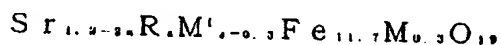
上記式 I において、 x が小さすぎると、すなわち元素 R の量が少なすぎると、六方晶フェライトに対する元素 M の固溶量を多くできなくなり、飽和磁化向上効果および／または異方性磁場向上効果が不十分となる。 x が大きすぎると六方晶フェライト中に元素 R が置換固溶できなくなり、例えば元素 R を含むオルソフェライトが生成して飽和磁化が低くなってしまう。 y が小さすぎると飽和磁化向上効果および／または異方性磁場向上効果が不十分となる。 y が大きすぎると六方晶フェライト中に元素 M が置換固溶できなくなる。また、元素 M が置換固溶できる範囲であっても、異方性定数 (K_1) や異方性磁場 (H_A) の劣化が大きくなってしまう。 z が小さすぎると Sr および元素 R を含む非磁性相が増えるため、飽和磁化が低くなってしまう。 z が大きすぎると α -Fe₂O₃ 相または元素 M を含む非磁性スピネルフェライト相が増えるため、飽和磁化が低くなってしまう。なお、上記式 I は不純物が含まれていないものとして規定されている。

組成を表わす上記式 I において、酸素 (O) のモル数は 19 となっているが、これは、R がすべて 3 価であって、かつ $x = y$ 、 $z = 1$ のときの化学量論組成比を示したものである。R の種類や x 、 y 、 z の値によって、酸素のモル数は異なってくる。また、例えば焼成雰囲気還元性雰囲気の場合は、酸素の欠損（ベイクンシー）ができる可能性がある。さらに、Fe は M 型フェライト中においては通常 3 価で存在するが、これが 2 価などに変化する可能性もある。また、Co 等の M で示される元素も価数が増える可能性があり、これらにより金属元素に対する酸素の比率は変化する。本明細書では、R の種類や x 、 y 、 z の値によらず酸素のモル数を 19 と表示してあるが、実際の酸素のモル数は化学量論組成比から多少偏倚していてもよい。例えば、Sr フェライト中に二価の Fe が生成すると、フェライトの比抵抗は低下すると考えられる ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$)。多結晶体の場合は、通常、粒界抵抗の方が粒内抵抗よりも大きい、この原因により実際の焼結磁石の比抵抗は変化する可能性がある。

酸化物磁性材料の組成は、蛍光X線定量分析などにより測定することができる。
また、上記の主相の存在はX線回折から確認される。

酸化物磁性材料には、 B_2O_3 が含まれていてもよい。 B_2O_3 を含むことにより
仮焼温度および焼結温度を低くすることができるので、生産上有利である。 B_2O_3
の含有量は、酸化物磁性材料に対しての0.5重量%以下であることが好ま
しい。 B_2O_3 含有量が多すぎると、飽和磁化が低くなってしまふ。

酸化物磁性材料中には、Na、KおよびRbの少なくとも1種が含まれていて
もよい。これらをそれぞれ Na_2O 、 K_2O および Rb_2O に換算したとき、これ
らの含有量の合計は、酸化物磁性材料全体の3重量%以下であることが好ましい。
これらの含有量が多すぎると、飽和磁化が低くなってしまふ。これらの元素をM'
で表わしたとき、酸化物磁性材料中においてM'は例えば

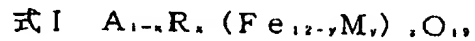


の形で含有される。なお、この場合、 $0.3 < a \leq 0.5$ であることが好ましい。
 a が大きすぎると、飽和磁化が低くなってしまふ他、焼成時に元素M'が多量に
蒸発してしまうという問題が生じる。

また、これらの不純物の他、例えばSi、Al、Ga、In、Li、Mg、Mn、Ni、Cr、Cu、Ti、Zr、Ge、Sn、V、Nb、Ta、Sb、As、W、Mo等を酸化物の形で、それぞれ酸化シリコン1重量%以下、酸化アルミニウム5重量%以下、酸化ガリウム5重量%以下、酸化インジウム3重量%以下、酸化リチウム1重量%以下、酸化マグネシウム3重量%以下、酸化マンガン3重量%以下、酸化ニッケル3重量%以下、酸化クロム5重量%以下、酸化銅3重量%以下、酸化チタン3重量%以下、酸化ジルコニウム3重量%以下、酸化ゲルマニウム3重量%以下、酸化スズ3重量%以下、酸化バナジウム3重量%以下、酸化ニオブ3重量%以下、酸化タンタル3重量%以下、酸化アンチモン3重量%以下、酸化砒素3重量%以下、酸化タングステン3重量%以下、酸化モリブデン

3重量%以下程度含有されていてもよい。

また、本発明のフェライト粒子は上記酸化物磁性材料を含有し、



(x, y, zはモル数を表す)

と表したとき、

$$0.04 \leq x \leq 0.9, \text{特に } 0.04 \leq x \leq 0.6,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.8 \leq x/y \leq 20, \text{特に } 0.8 \leq x/y \leq 5,$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

である。

また、より好ましくは

$$0.04 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.8 \leq x/y \leq 5,$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

であり、さらに好ましくは

$$0.1 \leq x \leq 0.4,$$

$$0.1 \leq y \leq 0.4,$$

$$0.8 \leq x/y \leq 5,$$

$$0.8 \leq z \leq 1.1$$

であり、特に好ましくは

$$0.9 \leq z \leq 1.05$$

である。

上記式 I において、 x/y が小さすぎても大きすぎても元素 R と元素 M との価数の平衡がとれなくなり、異相が生成しやすくなる。元素 M は 2 価であるから、

元素Rが3価イオンである場合、理想的には $x/y = 1$ である。なお、 x/y が1超の領域で許容範囲が大きい理由は、 y が小さくても $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ の還元によって価数の平衡がとれるためである。その他、 x 、 y および z の限定理由は上記と同様である。また、 x/y が1よりも多少大きいと、仮焼時の雰囲気（酸素分圧）に対して磁気特性（HcJ）が安定になってくるという効果もある。

本発明におけるフェライト粒子は、上記酸化物磁性材料を含有するが、その1次粒子の平均粒径が $1\mu m$ を超えていても、従来に比べ高い保磁力を得ることができる。1次粒子の平均粒径は、好ましくは $2\mu m$ 以下、より好ましくは $1\mu m$ 以下であり、さらに好ましくは $0.1 \sim 1\mu m$ である。平均粒径が大きすぎると、磁石粉末中の多磁区粒子の比率が高くなってHcJが低くなり、平均粒径が小さすぎると、熱擾乱によって磁性が低下したり、磁場中成形時の配向性や成形性が悪くなる。

また、本発明のフェライト粒子は、Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、Srを必ず含むものをAとし、

希土類元素（Yを含む）およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含むものをRとし、

CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、

A、R、FeおよびMを含有し、

$-50^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ における固有保磁力（HcJ）の温度依存性（Oe/ $^{\circ}C$ ）の絶対値を ΔHcJ と表し、HcJの単位をKOeとしたとき、

$$\text{式III} \quad HcJ \leq 5/3 \times HcJ - 7/3$$

を満足する固有保磁力（HcJ）および温度依存性（Oe/ $^{\circ}C$ ）を有するものであってもよい。このような特性を有するフェライト粒子は上記組成の酸化物磁性材料を用いたり、以下に述べる製造方法等により得ることができる。

フェライト粒子は、通常、これをバインダで結合したボンディッド磁石に用い

られる。バインダとしては、通常NBRゴム、塩素化ポリエチレン、ナイロン12（ポリアミド樹脂）、ナイロン6（ポリアミド樹脂）等が用いられる。

上記組成の酸化物磁性材料のキュリー温度は、通常、425～460℃である。

フェライト粒子の製造方法としては、固相反応法、共沈法や水熱合成法等の液相法、ガラス析出化法、噴霧熱分解法および、気相法等の各種の方法がある。このうち、ボンド磁石用のフェライト粒子の製造方法として、現在工業的に最も広く行われているのは、固相反応法である。塗布型磁気記録媒体に用いられるフェライト粒子は、液相法またはガラス析出化法によって主に製造されている。

固相反応法では、原料として、酸化鉄粉末、元素A、元素Rおよび元素Mを含む粉末を用い、これらの粉末の混合物を焼成（仮焼）することにより製造される。この仮焼体においては、フェライトの一次粒子は凝集しており、所謂「顆粒」状態となっている。このため、その後粉碎を行う場合が多い。粉碎は、乾式または湿式にて行われるが、その場合にフェライト粒子に歪みが導入されて磁気特性（主にHcJ）が劣化するため、粉碎後にアニール処理が行われる場合が多い。

さらに、シート状のゴム磁石を製造する場合等には、機械的な応力によってフェライト粒子を配向させる必要がある。この場合、高い配向度を得るためには、フェライト粒子の形状が板状となっていることが好ましい。

固相反応法によってフェライト粒子を製造する場合、以下の点が重要である。

- ① フェライト粒子の凝集を防ぐ。
- ② フェライト粒子の歪みを除去する。
- ③ フェライト粒子を機械的に配向させる場合は、フェライト粒子を板状にする。
- ④ フェライト粒子の大きさを適度な範囲に揃える。

上記を実現するために、酸化鉄粉末と、元素Aを含む粉末と、元素Rを含む粉末と元素Mを含む粉末とに加えて、さらにBaまたはSrの塩化物などを添加した混合物を焼成（仮焼）し、その後、添加した塩化物を洗浄除去する方法がある。

あるいは、通常の仮焼体を粉碎後、BaまたはSrの塩化物などを添加して再度焼成（仮焼）を行い、その後、これらの塩化物を洗浄除去する方法がある（特公昭55-19046号公報）。

なお、上記の原料粉末の他、必要に応じて B_2O_3 等や、他の化合物、例えばSi, Al, Ga, In, Li, Mg, Mn, Ni, Cr, Cu, Ti, Zr, Ge, Sn, V, Nb, Ta, Sb, As, W, Mo等を含む化合物を添加物あるいは不可避成分等の不純物として含有していてもよい。

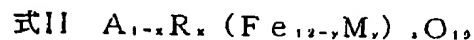
仮焼は、空気中において例えば1000～1350℃で1秒間～10時間、特に1秒間～3時間程度行えばよい。

このようにして得られた仮焼体は、実質的にマグネトブランバイト型のフェライト構造をもち、その一次粒子の平均粒径は、好ましくは2 μm 以下、より好ましくは1 μm 以下、さらに好ましくは0.1～1 μm 、最も好ましくは0.1～0.5 μm である。平均粒径は走査型電子顕微鏡により測定すればよい。

次いで、通常、仮焼体を粉碎ないし解砕してフェライト粒子の粉末とする。そして、このフェライト粒子を樹脂、金属、ゴム等の各種バインダと混練し、磁場中または無磁場中で成形する。その後、必要に応じて硬化を行なってボンディッド磁石とする。

また、フェライト粒子をバインダと混練して塗料化し、これを樹脂等からなる基体に塗布し、必要に応じて硬化することにより磁性層を形成すれば、塗布型の磁気記録媒体とすることができる。

本発明の焼結磁石は、六方晶フェライトを主相とし、上記の酸化物磁性材料の組成比率、特に



と表したとき、好ましくは

$$0.04 \leq x \leq 0.9,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5、$$

$$0.4 \leq x/y \leq 4、特に 0.8 \leq x/y \leq 4、$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

である酸化物磁性材料を含有する。

また、より好ましくは、

$$0.04 \leq x \leq 0.9、$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5、$$

$$0.8 \leq x/y \leq 2、$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

である。

また、特に好ましくは

$$0.04 \leq x \leq 0.5、$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5、$$

$$0.8 \leq x/y \leq 2、$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

であり、さらには

$$0.8 \leq x/y \leq 1.7$$

である。

上記式IIにおけるA、R、M、x、y、zおよびこれらの限定理由は、前記式Iにおけるそれぞれと同じである。x/yの限定理由は、前記式Iにおけるものと同様である。また、これらに加えて含有していてもよい不純物は、上記酸化物磁性材料の場合と同等である。また、x/yが1よりも多少大きいと、本焼成時の雰囲気（酸素分圧）に対して磁気特性（HcJ）が安定になってくるという効果もある。

焼結磁石は、上記フェライト粒子の製造法で述べた各種の方法で製造したフェ

ライト粒子を、成形し、焼結することにより製造する。この場合、焼結磁石用としては、現在工業的に最も広く行われているのは、固相反応法によって作製したフェライト粒子を用いる方法であるが、他の方法によって作製したフェライト粒子を用いてもよく、特に制限されるものではない。

仮焼体は一般に顆粒状なので、これを粉碎ないし解砕するために、まず、乾式粗粉碎を行うことが好ましい。乾式粗粉碎には、フェライト粒子に結晶歪を導入して保磁力 H_{cB} を小さくする効果もある。保磁力の低下により粒子の凝集が抑制され、分散性が向上する。また、粒子の凝集を抑制することにより、配向度が向上する。粒子に導入された結晶歪は、後の焼結工程において解放され、保磁力が回復することによって永久磁石とすることができる。なお、乾式粗粉碎の際には、通常、 SiO_2 と、焼成により CaO となる $CaCO_3$ とが添加される。 SiO_2 および $CaCO_3$ は、一部を仮焼前に添加してもよい。不純物および添加された Si や Ca は、大部分粒界や三重点部分に偏析するが、一部は粒内のフェライト部分（主相）にも取り込まれる。特に Ca は、 Sr サイトにはいる可能性が高い。

乾式粗粉碎の後、フェライト粒子と水とを含む粉碎用スラリーを調製し、これを用いて湿式粉碎を行うことが好ましい。

湿式粉碎後、粉碎用スラリーを濃縮して成形用スラリーを調製する。濃縮は、遠心分離やフィルタープレス等によって行えばよい。

成形は、乾式で行っても湿式で行ってもよいが、配向度を高くするためには、湿式成形を行うことが好ましい。

湿式成形工程では、成形用スラリーを用いて磁場中成形を行う。成形圧力は $0.1 \sim 0.5 \text{ ton/cm}^2$ 程度、印加磁場は $5 \sim 15 \text{ kOe}$ 程度とすればよい。

湿式成形では、非水系の分散媒を用いてもよく、水系の分散媒を用いてもよい。非水系の分散媒を用いる場合には、例えば特開平 6-53064 号公報に記載さ

れているように、トルエンやキシレンのような有機溶媒に、例えばオレイン酸のような界面活性剤を添加して、分散媒とする。このような分散媒を用いることにより、分散しにくいサブミクロンサイズのフェライト粒子を用いた場合でも最高で98%程度の高い磁氣的配向度を得ることが可能である。一方、水系の分散媒としては、水に各種界面活性剤を添加したものをを用いればよい。

成形工程後、成形体を大気中または窒素中において100～500℃の温度で熱処理して、添加した分散剤を十分に分解除去する。次いで焼結工程において、成形体を例えば大気中で好ましくは1150～1270℃、より好ましくは1160～1240℃の温度で0.5～3時間程度焼結して、異方性フェライト焼結磁石を得る。

本発明の焼結磁石の平均結晶粒径は、好ましくは2μm以下、より好ましくは1μm以下、さらに好ましくは0.5～1.0μmであるが、本発明では平均結晶粒径が1μmを超えていても、十分に高い保磁力が得られる。結晶粒径は走査型電子顕微鏡によって測定することができる。なお、比抵抗は10⁻⁹Ωm以上程度の値である。

なお、前記成形体をクラッシャー等を用いて解砕し、ふるい等により平均粒径が100～700μm程度となるように分級して磁場配向顆粒を得、これを乾式磁場成形した後、焼結することにより焼結磁石を得てもよい。

本発明には、薄膜磁性層を有する磁気記録媒体も包含される。この薄膜磁性層は、上記した本発明のフェライト粒子と同様に、上記式Iで表わされる六方晶フェライト相を有する酸化物磁性材料を含有する。また、不純物等の含有量は上記酸化物磁性材料と同等である。

薄膜磁性層の形成には、通常、スパッタリング法を利用することが好ましい。スパッタリング法を用いる場合、上記焼結磁石をターゲットとして用いてもよく、少なくとも2種の酸化物ターゲットを用いる多元スパッタリング法を利用しても

よい。スパッタリング膜形成後、六方晶マグネトプランバイト構造を形成するために、熱処理を施す場合もある。

本発明の酸化物磁性材料を応用することにより、一般に次に述べるような効果が得られ、優れた応用製品を得ることができる。すなわち、従来のフェライト製品と同一形状であれば、磁石から発生する磁束密度を増やすことができるため、モータであれば高トルク化等を実現でき、スピーカーやヘッドホーンであれば磁気回路の強化により、リニアリティーのよい音質が得られるなど応用製品の高性能化に寄与できる。また、従来と同じ機能でよいとすれば、磁石の大きさ（厚み）を小さく（薄く）でき、小型軽量化（薄型化）に寄与できる。また、従来は界磁用の磁石を巻線式の電磁石としていたようなモータにおいても、これをフェライト磁石で置き換えることが可能となり、軽量化、生産工程の短縮、低価格化に寄与できる。さらに、保磁力（ H_cJ ）の温度特性に優れているため、従来はフェライト磁石の低温減磁（永久減磁）の危険のあった低温環境でも使用可能となり、特に寒冷地、上空域などで使用される製品の信頼性を著しく高めることができる。

本発明の酸化物磁性材料を用いたボンディッド磁石、焼結磁石は所定の形状に加工され、下記に示すような幅広い用途に使用される。

例えば、フェュエルポンプ用、パワーウインド用、ABS用、ファン用、ワイパ用、パワーステアリング用、アクティブサスペンション用、スタータ用、ドアロック用、電動ミラー用等の自動車用モータ；FDDスピンドル用、VITRキャプスタン用、VITR回転ヘッド用、VITRリール用、VITRローディング用、VITRカメラキャプスタン用、VITRカメラ回転ヘッド用、VITRカメラズーム用、VITRカメラフォーカス用、ラジカセ等キャプスタン用、CD、LD、MDスピンドル用、CD、LD、MDローディング用、CD、LD光ピックアップ用等のOA、AVI機器用モータ；エアコンコンプレッサー用、冷蔵庫コンプレッサー用、

電動工具駆動用、扇風機用、電子レンジファン用、電子レンジプレート回転用、ミキサー駆動用、ドライヤーファン用、シェーバー駆動用、電動歯ブラシ用等の家電機器用モータ；ロボット軸、関節駆動用、ロボット主駆動用、工作機器テーブル駆動用、工作機器ベルト駆動用等のFA機器用モータ；その他、オートバイ用発電器、スピーカ・ヘッドホン用マグネット、マグネトロン管、MRI用磁場発生装置、CD-ROM用クランパ、ディストリビュータ用センサ、ABS用センサ、燃料・オイルレベルセンサ、マグネットラッチ等に好適に使用される。

実施例

実施例 1 (焼結磁石：A-R-Fe-Mの組成による比較)

原料としては、次のものを用いた。

Fe₂O₃粉末（一次粒子径0.3 μm：不純物としてMn, Cr, Si, Clを含む）、

SrCO₃粉末（一次粒子径2 μm：不純物としてBa, Caを含む）、

Co₂O₃粉末とCoO粉末との混合物（一次粒子径1～5 μm）、

La₂O₃粉末（純度99.9%）

上記原料を、組成が所定の値となるように配合した。さらに、

SiO₂粉末（一次粒子径0.01 μm）および

CaCO₃粉末（一次粒子径1 μm）

を上記原料に対してそれぞれ0.2重量%および0.15重量%添加して混合した。得られた混合物を湿式アトライターで2時間粉碎し、乾燥して整粒した後、空气中において1200℃で3時間仮焼して、顆粒状の仮焼体（磁石粉末）を得た。

1200℃で仮焼して得られた仮焼体に対し、上記SiO₂を0.4重量%および上記CaCO₃を1.25重量%添加し、乾式ロッドミルにより、仮焼体の比表面積が7 m²/gとなるまで粉碎を行なった。

次いで、非水系溶媒としてキシレンを用い、界面活性剤としてオレイン酸を用いて、ボールミル中で仮焼体粉末を湿式粉碎した。オレイン酸は、仮焼体粉末に対して1.3重量%添加した。スラリー中の仮焼体粉末は、33重量%とした。粉碎は、比表面積が8~9 m²/gとなるまで行なった。

以上の粉碎により仮焼体粉末に粉碎歪が導入され、仮焼体粉末のHcJは粉碎前の15~60%まで減少した。また、粉碎機から、Fe、Crが若干混入する。

次に、粉碎スラリーを遠心分離器によりスラリー中の仮焼体粉末の濃度が約85重量%になるように調整した。このスラリーから溶媒を除去しつつ、約13kgの高さ方向磁場中で直径30mm、高さ15mmの円柱状に成形した。成形圧力は0.4 ton/cm²とした。また、このスラリーの一部を乾燥後、1000℃で焼成して全て酸化物となるよう処理した後、蛍光X線定量分析法により各成分量を分析した。結果を表1に示す。

表 1

蛍光X線定量分析結果

サンプル No.	組 成 (原 子%)								
	Fe	Sr	Ba	Ca	La	Co	Mn	Si	Cr
11	88.0	5.1	0.0	1.1	2.2	2.2	0.3	0.6	0.1
12	88.3	5.2	0.0	1.1	2.0	2.2	0.4	0.7	0.2
13	87.9	5.2	0.0	1.1	2.3	2.2	0.3	0.7	0.1
14	88.1	4.4	0.0	1.1	2.9	2.2	0.3	0.7	0.2
15*	88.1	7.2	0.1	1.1	0.0	2.3	0.3	0.7	0.1
16*	88.6	0.0	0.0	1.0	7.0	2.0	0.3	0.6	0.4
17*	90.1	5.4	0.0	1.1	2.3	0.0	0.3	0.7	0.1

*) 比較例

次に、成形体を100~300℃で熱処理してオレイン酸を十分に除去した後、

空气中において、昇温速度を5℃/分間とし、1200℃に1時間保持することにより焼結を行い、焼結体を得た。得られた焼結体の上下面を加工した後、 $4\pi I_s$ 、残留磁束密度 (B_r)、保磁力 (H_cJ)、 I_r/I_s 、 H_k/H_cJ 、最大エネルギー積 [$(BH)_{max}$]、焼結密度を調べた。結果を、表2に示す。

表 2

焼結体の特性

サンプル No.	$4\pi I_s$ (kG)	B_r (kG)	H_cJ (kOe)	I_r/I_s (%)	H_k/H_cJ (%)	$(BH)_{max}$ (MG0e)	焼結密度 (g/cm ³)
11	4.50	4.39	4.55	97.6	83.1	4.7	5.04
12	4.53	4.41	4.59	97.4	77.6	4.8	5.03
13	4.59	4.48	4.38	97.7	83.5	4.9	5.06
14	4.50	4.42	4.72	98.3	84.1	4.8	5.03
15*	4.43	4.06	1.42	91.6	8.8	1.2	4.92
16*	0.96	0.68	1.73	71.5	12.7	0.1	4.91
17*	4.32	4.20	2.89	97.3	97.2	4.3	4.97

*) 比較例

表2から明らかなように、サンプルNo. 11～14の本発明範囲の焼結体コアは極めて優れた特性を示している。

実施例2 (焼結磁石：R-M置換率による比較)

原料としては、次のものを用いた。

Fe_2O_3 粉末 (一次粒子径0.3 μm ：不純物としてMn, Cr, Si, Clを含む)、

$SrCO_3$ 粉末 (一次粒子径2 μm ：不純物としてBa, Caを含む)、

Co_3O_4 粉末と CoO 粉末との混合物 (一次粒子径1～5 μm)、

La_2O_3 粉末（純度99.9%）

上記原料を、組成が

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{10}$

となるように配合した。さらに、

SiO_2 粉末（一次粒子径0.01 μm ）および

CaCO_3 粉末（一次粒子径1 μm ）

を上記原料に対してそれぞれ0.2重量%および0.15重量%添加して混合した。得られた混合物を湿式アトライターで2時間粉碎し、乾燥して整粒した後、空气中において1150～1300℃の範囲内でそれぞれ3時間仮焼して、仮焼体を得た。以下、実施例1と同様にして、焼結体を作製した。

得られた焼結体の上下面を加工した後、残留磁束密度（ B_r ）、保磁力（ H_{cJ} および H_{cB} ）および最大エネルギー積〔 $(BH)_{\text{max}}$ 〕と、 La および Co の置換率 x 、 y （ただし、 $x=y$ とした）との関係を調べた。結果を、焼結温度と共に図1および図2に示す。

図1および図2から、 x 、 y が本発明範囲内にあるとき、焼結温度を最適化することで、 $B_r \geq 4.4 \text{ kG}$ かつ $(BH)_{\text{max}} \geq 4.6 \text{ MGOe}$ という高い磁気特性を維持したまま、 H_{cJ} または H_{cB} の大幅な改善ができることがわかる。このことを明瞭に示すために、図3に、仮焼温度と焼結温度とをいずれも1200℃とした焼結体について、 x を変えた場合の H_{cJ} と B_r との関係および H_{cJ} と $(BH)_{\text{max}}$ との関係を示す。なお、比較のために、前記した特願平8-145006号記載の焼結体についてのデータも、「比較例（ LaZn 置換）」として図3に示してある。この比較例の焼結体は、

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{10}$

で表される主相を有するものである。図3に示す実施例の焼結体（ $x=0.1 \sim 0.4$ ）は、 H_{cJ} が4kOe以上であり、 B_r と H_{cJ} とが前記した

$$\text{式IV } B_r + 1/3 H_cI \geq 5.75$$

を満足するものとなっている。これに対し、図3に示す比較例の焼結体 (H_cI がすべて4 kOe未満) は、

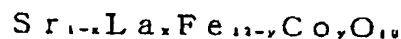
$$\text{式V } B_r + 1/10 H_cI \geq 4.82$$

を満足していない。

焼結温度を1220℃とした焼結体のキュリー温度 (T_c) と置換率 x 、 y (ただし、 $x=y$) との関係を図4に示す。図4から、 x 、 y の増大と共に T_c が減少することがわかる。

実施例3 (焼結磁石：仮焼温度および焼結温度による比較)

組成が



において $x=0.3$ 、 $y=0.3$ となるように原料を配合し、仮焼温度および焼結温度を図5に示すように変えたほかは実施例1と同様にして、焼結体を作製した。これらの焼結体の磁気特性を、図5に示す。図5から、高 B_r かつ高 H_cI とするためには、仮焼温度を1300℃未満とし、焼結温度を1180～1220℃とすることが好ましいことがわかる。ただし、仮焼を1300℃で行った場合でも、焼結温度を1240℃としたときに B_r 4.4 kG かつ H_cI 4.0 kOe という高い磁気特性が得られている。

このような特徴的な現象を解析するために、仮焼体および焼結体の組織構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) により調べた。図6、図7および図8に、仮焼温度 (T_1) を1200℃、1250℃および1300℃として得られた仮焼体のSEM写真をそれぞれ示す。仮焼温度を1300℃として得られた仮焼体では、粒径10 μm を超える粗粒子が大きな割合を占めていることがわかる。

また、焼結体の組織構造も、SEMにより調べた。SEM写真を図9～図12に示す。仮焼温度 (T_1) および焼結温度 (T_2) は、

図9 : $T_1 = 1200^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 1200^\circ\text{C}$ 、

図10 : $T_1 = 1200^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 1240^\circ\text{C}$ 、

図11 : $T_1 = 1300^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 1200^\circ\text{C}$ 、

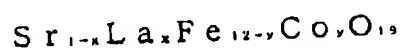
図12 : $T_1 = 1300^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 1240^\circ\text{C}$

である。これらの写真は、結晶のa面と平行な破断面を示すものである。4. 5 kOe以上のHcIが得られた焼結体でも、粒径が $1\mu\text{m}$ を超える結晶粒が比較的多く存在していることがわかる。また、仮焼温度を 1300°C としたものでは、ほとんどの結晶粒が粒径 $1\mu\text{m}$ 超となっていることがわかる。しかし、このように結晶粒径が大きいにもかかわらず、最高で約4kOeものHcIが得られていることから、本発明により、磁気特性、特にHcIの結晶粒径依存性が改善されることが明らかである。

なお、仮焼体 ($x=0.3$ 、 $y=0.3$) の平均一次粒径は、仮焼温度 1250°C 以下のときは $1\mu\text{m}$ 以下であり、これを 1220°C 以下で焼結して得られた焼結体の平均結晶粒径は $1.5\mu\text{m}$ 以下であった。一方、仮焼温度 1300°C のときの仮焼体の平均一次粒径は $3\mu\text{m}$ 以上であり、これを粉砕して成形した後、 1220°C 以下で焼結して得られた焼結体の平均結晶粒径は $3\mu\text{m}$ 以下であった。

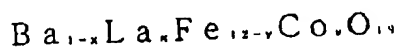
実施例4 (焼結磁石: Srフェライト磁石とBaフェライト磁石との比較)

組成が



において $x=y$ であり、 x 、 y が0.2または0.3となるように原料を配合したほかは実施例1と同様にして、仮焼体を作製した。なお、仮焼温度は 1200°C とした。この仮焼体を焼結して、Srフェライト焼結磁石を得た。焼結温度は $1180\sim 1260^\circ\text{C}$ の範囲から選択した。

また、比較のために、主相組成が



において $x=y$ であり、 x 、 y が0.2または0.3となるように原料を配合し、仮焼温度を1200℃とし、焼結温度をSrフェライト磁石と同様に1180～1260℃の範囲から選択して、Baフェライト焼結磁石を得た。焼結体の組織を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、Baフェライトの方がアスペクト比が大きく、扁平化していた。得られたBaフェライトのうち、 $x=0.3$ 、 $y=0.3$ のときのHcJ、焼結温度を1220℃としたときのa軸（直径）方向とc軸（高さ）方向の収縮率の比および焼結密度を表3に示す。一般的に収縮率の比（ $s_{hh}/s_{h\phi}$ ）が大きい場合は、粒子が扁平化する傾向がある。また、実施例7の方法でBaフェライト（ $x=0.3$ ）の異方性磁場（ H_A ）を測定したところ、16.6kOeであった。

表 3

$x=0.3$ 、 $y=0.3$ のときのHcJ、c軸(h)方向とa軸(ϕ)方向の

収縮率の比、焼結密度

組成	HcJ max (kOe)	Shh/Sh ϕ (1220℃)	焼結密度 (g/cm ³)
Sr	4.93(1180℃)	1.89	5.06
Ba	3.51(1180℃)	2.65	5.13

これらの各焼結体の磁気特性を図13に示す。なお、図13には、各組成について焼結温度の異なる複数の焼結体の特性を示してある。これにより、Ba系フェライトの場合は、異方性磁場（ H_A ）が低いと共に、粒子が扁平化し易いため大きなHcJが得られない。実際、表3に示すようにHcJは最高3.5kOe程度で、これは従来のSrで得られる程度の値である。

図13では、Srフェライト焼結体（HcJがすべて4kOe以上）のBrとHcJとは前記式IVを満足するものとなっている。これに対し、Baフェライト焼結体（HcJがすべて4kOe未満）は、前記式Vを満足していない。

実施例 5 (フェライト粒子: HcJ の温度特性)

組成および仮焼温度が表 4 に示すものである Sr フェライト仮焼体について、図 1 4 に示す温度範囲で I-H ヒステリシス曲線を VSM により求めた。この I-H ヒステリシス曲線により、HcJ の温度依存性を調べた。HcJ の温度依存性グラフを、図 1 4 に示す。この結果を用いて、-50℃ から +50℃ までの範囲で直線近似により HcJ の温度係数を算出した。温度係数と、-50℃ ~ 50℃ における相関係数とを、表 4 に示す。なお、表 4 の温度係数 $\Delta HcJ / HcJ / \Delta T$ は、25℃ での HcJ に対する変化率である。

表 4

LaCo 置換 Sr フェライト仮焼体 ($Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$)
における置換率 (x, y) と HcJ の温度特性との関係
(-50℃ ~ +50℃)

仮焼体 No.	x, y	仮焼温度 (℃)	HcJ [25℃] (kOe)	ΔHcJ / ΔT (Oe/℃)	$\Delta HcJ / HcJ$ / ΔT (%/℃)	相関係数
101 *	0	1200	5.24	8.0	0.15	0.999
102	0.2	1200	6.15	4.0	0.07	0.995
103	0.3	1200	5.14	-1.7	-0.03	0.994
104	0.3	1250	5.35	1.2	0.02	0.939

*) 比較例

表 4 から、La と Co とを複合添加することにより、Sr フェライト仮焼体の HcJ の温度係数が著しく小さくなることわかる。

実施例 6 (焼結磁石: HcJ および Br の温度特性)

$x = y = 0 \sim 1$, $z = 1$ の相組成を有する Sr フェライト焼結体を作製した。仮焼温度および焼結温度は、いずれも 1200℃ とした。これらの焼結体を、直

径 5 mm、高さ 6. 5 mm の円柱状（高さ方向が c 軸方向）に加工し、実施例 5 と同様に HcJ の温度依存性を調べた。結果を図 15 および表 5 に示す。なお、表 5 には、25℃における Br および HcJ と、-25℃における Br および HcJ も示してある。

表 5

LaCo 置換 Sr フェライト 焼結体 ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$)
 における置換率 (x, y) と HcJ および Br の温度特性との関係
 (-50℃ ~ +50℃)

焼結体 No.	x, y	Br [25℃] (kG)	Br [-25℃] (kG)	HcJ [25℃] (kOe)	HcJ [-25℃] (kOe)	ΔHcJ / ΔT (Oe/℃)	$\Delta\text{HcJ}/\text{HcJ}$ / ΔT (%/℃)	相関係数
201	0	4.40	4.83	3.80	3.17	12.5	0.33	0.999
202	0.3	4.40	4.85	5.01	4.76	5.1	0.10	0.997

表 5 から、La と Co とを複合添加することにより、Sr フェライト 焼結体の HcJ の温度特性が著しく改善されることがわかる。

また、25℃における磁気特性については、 $x=0.3$ 、 $y=0.3$ の焼結体 (HcJ が 4 kOe 以上) は、

$$\text{Br} + 1/3 \text{HcJ} = 6.07$$

であり、前記式 IV を満足しているのに対し、 $x=0$ 、 $y=0$ の焼結体 (HcJ が 4 kOe 未満) は

$$\text{Br} + 1/10 \text{HcJ} = 4.78$$

であり、前記式 V を満足していない。また、-25℃における磁気特性については、 $x=0.3$ の焼結体が

$$\text{Br} + 1/3 \text{HcJ} = 6.44$$

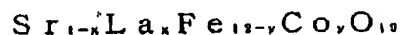
であり、前記式 VI を満足しているのに対し、 $x=0$ 、 $y=0$ の焼結体は

$$\text{Br} + 1/3 \text{HcJ} = 5.89$$

にすぎず、前記式VIを満足していない。

実施例7 (焼結磁石：異方性磁場)

組成が



において x, y (但し $x=y$) が表6に示す値となるように原料を配合し、そのほかは実施例1と同様にして焼結体を作製した。これらの焼結体から、一辺が12mmの立方体を切り出した。この立方体は、図16に示すように、その一側面と c 軸とが直交するものである。これらの立方体における a 軸方向と c 軸方向とについて、それぞれ $4\pi I-H$ カーブの第1象限を測定し、その交点から異方性磁場 (H_A) を求めた。結果を表6に示す。また、各立方体の飽和磁化 $4\pi I_s$ および密度も表6に示す。

表 6

LaCo置換Srフェライト焼結体 ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$)

における置換率 (x, y) と異方性磁場 (H_A) との関係

(仮焼温度1200℃、焼結温度1240℃)

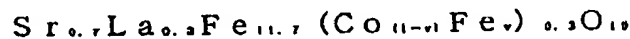
x, y	H_A (kOe)	$4\pi I_s$ (kG)	密度 (g/cm ³)
0.0	18.5	4.58	5.00
0.1	19.0	4.59	5.02
0.2	19.3	4.68	5.05
0.3	20.3	4.64	5.07
0.4	19.8	4.62	5.09
0.6	18.8	4.43	4.92

表6から、本発明範囲内である $x=0.1\sim0.4$ 、 $y=0.1\sim0.4$ にお

いて $4\pi I_s$ と H_A とが共に増大することがわかる。また、これにより、 $K_1 [(H_A \cdot I_s) - 2]$ も増大したことがわかる。

実施例 8 (焼結磁石、フェライト粒子: $La \neq Co$)

組成が



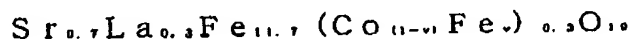
(ここで、 $Sr_{1-x}La_xFe_{1-y}Co_yO_{10}$

としたとき、 $y = 0.3(1-v)$ であり、

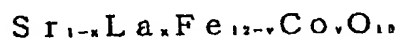
$v = 0.3 - y/0.3$ である)

となるように原料を配合したほかは実施例 1 と同様にして、仮焼体および焼結体を作製した。 v の変化に伴う仮焼体の磁気特性の変化を、仮焼温度と共に図 17 に示す。また、 v の変化に伴う焼結体の磁気特性の変化を、仮焼温度および焼結温度と共に図 18 に示す。

図 17 から、 1200°C で仮焼を行った場合および 1250°C で仮焼を行った場合には、 H_{cJ} が 6 kOe 以上 (最高 6.6 kOe) という従来にない高い H_{cJ} をもつフェライト粒子が得られることがわかる。ただし、

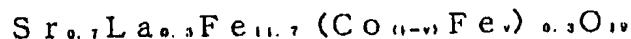


において $v > 0.8$ 、すなわち

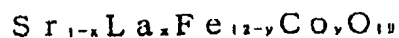


においては $La/Co = x/y > 5$ の範囲で、磁気特性の劣化が著しくなることがわかる。

また、図 18 から、



において $v > 0.5$ 、すなわち

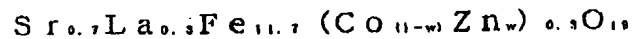


においては $La/Co = x/y > 2$ の範囲で磁気特性の劣化が著しくなることが

わかる。

実施例 9 (焼結磁石: Co + Zn 添加)

組成が

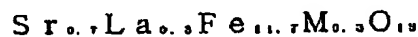


となるように原料を配合したほかは実施例 1 と同様にして、仮焼体および焼結体を作製した。仮焼温度を 1200℃ とした焼結体の w の変化に伴う磁気特性の変化を、焼結温度と共に図 19 に示す。

図 19 から、Co と Zn との比率を変更することにより、 $4\pi I_s$ を重点的に向上させたり、HcJ を重点的に向上させたりすることができることがわかり、また、高飽和磁化型と高保磁力型との間で連続的に特性を変化させることが可能であることがわかる。

実施例 10 (焼結磁石)

主相組成が



(M = Zn, Mg, Mn, Ni, Co, Li + Fe) となるように原料を配合し、仮焼温度を 1200℃、焼結温度を 1220℃ としたほかは実施例 1 と同様にして焼結体を作製した。これらの焼結体について、磁気特性および密度を測定した。結果を表 7 に示す。

表 7

Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}M_{0.3}O₁₉焼結体の磁気特性

M	Br (kG)	HcJ (kOe)	(BH) max (MGOe)	密度 (g/cm ³)
Zn	4.61	2.62	5.14	5.06
Mg	4.35	2.45	4.57	4.99
Mn	4.11	3.35	4.15	5.02
Ni	4.33	3.11	4.46	5.02
Co	4.48	4.51	4.91	5.06
Li+Fe	4.14	2.80	4.19	4.99

表7から、LaとCoとの複合添加による保磁力向上効果が明らかである。M = Znである場合には、高Brかつ高(BH)maxが得られているが、HcJが低い。Zn以外の元素を添加した場合には、すべての特性がM = Coの場合より劣っている。

なお、上記各実施例で作製したSrフェライトにおいてLaの一部をBiで置換したところ、Bi添加により仮焼温度を低くできることがわかった。すなわち、最良の特性が得られる仮焼温度が低温側に移動し、しかも、保磁力はほとんど劣化しなかった。また、Laの一部を他の希土類元素で置換した組成について仮焼体および焼結体を作製したところ、上記各実施例と同様にCoとの複合添加によりHcJの向上が認められた。

また、上記各実施例で作製したSrフェライト粒子を含有する塗布型磁性層を基体上に形成して、磁気カードを作製した。これらの磁気カードでは、置換率x、yに応じて上記各実施例と同様な結果が得られ、置換率x、yが本発明範囲内であるときには高出力および高S/Nが得られた。

また、スパッタリング法により薄膜を基体上に形成し、これを熱処理して上記

実施例と同様な六方晶マグネトプランバイト型フェライト相を形成して薄膜磁性層とすることにより、磁気記録媒体を作製した。これらの磁気記録媒体では、置換率 x に応じて上記各実施例と同様な結果が得られ、置換率 x 、 y が本発明範囲内であるときには高出力および高 S/N が得られた。

実施例 11 (焼結磁石：比抵抗の測定)

実施例 2 において、仮焼温度を 1200°C 、焼結温度を 1180°C とし、その他は実施例 2 と同様にして $x: 0 \sim 1$ 、 $y: 0 \sim 1$ (ただし $x=y$) に変化させたサンプルを作製した。 x 、 y の値によって、比抵抗は大きく変化した。この原因は明らかではないが、 Fe^{2+} の生成などが考えられる。

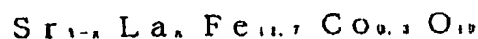
得られた各サンプルについて、 a 軸方向と c 軸方向の直流の比抵抗を測定した。結果を表 8 に示す。このように、比抵抗は小さくなるが、実用的には問題のない範囲であった。

表 8

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ の比抵抗 (Ωm)		
x, y	a 軸方向	c 軸方向
0.0	1.9×10^3	1.3×10^3
0.1	1.5×10^3	5.4×10^3
0.2	3.6×10^3	8.3×10^2
0.3	9.7×10^1	4.9×10^2
0.4	3.5×10^0	2.3×10^1
0.6	7.9×10^3	4.2×10^4
0.8	2.0×10^5	1.2×10^5
1.0	8.9×10^2	1.7×10^5

実施例 12 (焼結磁石：仮焼温度 1200°C での La 添加量による比較)

実施例 1 において、最終組成が、



としたとき、 $x=0.0 \sim 1.0$ となるよう原料を配合し、仮焼温度を 1200

0℃としたときの B_r-H_cJ 特性、 ρ_s および H_cJ 、 H_K/H_cJ および $[BH]_{\max}$ について測定した。得られた結果を図20～22に示す。B-Hトレーサで1240℃の焼結体を磁化困難軸方向の初磁化曲線と、容易磁化方向のヒステリシス曲線とにより、異方性磁場 H_A を求めた。結果を表9に示す。さらに、大気中1200℃で焼成した焼結体の c 軸方向（高さ方向）の比抵抗を測定した。結果を表10に示す。 x が0.1と0.2のサンプルは、比抵抗が 10^6 以上の高い値で、使用した測定器の測定範囲を超えていた。

表 9

x	H_A (kOe)
0.0	3.4
0.1	14.3
0.2	18.3
0.3	20.9
0.4	21.3
0.6	20.7
0.8	20.5
1.0	16.3

表10

$Sr_{1-x}La_xFe_{11.7}Co_{0.3}O_{19}$ の比抵抗(Ωm)

x	c 軸方向
0.0	6.8×10^2
0.1	$> 10^6$
0.2	$> 10^6$
0.3	7.6×10^3
0.4	3.8×10^0
0.6	1.1×10^4
0.8	2.6×10^4
1.0	3.8×10^1

図20～22から明らかなように、 $x=0.3, 0.4$ の場合、 B_r-HcJ 特性曲線はほぼ同一の曲線となり、これらの条件で最も高い磁気特性が得られた。この両者は HK/HcJ も同程度であった。単位重量当たりの飽和磁化(σ_s)は $x=0\sim0.4$ の範囲で殆ど変化はないが、 HcJ は La または Sr 量が少なくなるとかなり急速に低下した。

表9では、異方性磁界の測定値は $x=0.3$ まで単調に増加し、 $x=0.3\sim0.8$ の範囲でほぼ一定の値である20kOeとなり、 $x=1.0$ で再び低下した。

実施例13 (焼結磁石：仮焼温度1300℃での La 添加量による比較)

実施例1において、最終組成が、

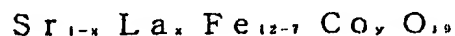


としたとき、 $x=0.0\sim1.0$ となるよう原料を配合し、仮焼温度を1300℃としたときの B_r-HcJ 特性、 HcJ と HK/HcJ および B_r 、 x と B_r および HcJ について評価した。得られた結果を図23～25に示す。

図23～25から明らかなように、最も磁気特性が高かったのは $x=0.4$ の条件で、焼成温度と共に B_r 、 HcJ はいずれも上昇した。しかし、1200℃の仮焼の場合とほぼ同レベルまで B_r 、 HcJ の高くなる1240℃の焼成温度では、 HK/HcJ は86.5%に低下した。1200℃の仮焼の場合は $x=0.3, 0.4$ で、ほぼ同特性であったが、1300℃仮焼では $x=0.4$ の方が高特性であった。また、 $x=0.8$ で、 HcJ が6kOe以上の高い値となった。

実施例14 (焼結磁石： x, y による磁気特性の評価)

実施例1において、最終組成が、



としたとき、 x, y を所定の値となるようにして、仮焼温度を1250℃とした以外は実施例1と同様にして仮焼体、焼結体を作製し、磁気特性を評価した。ま

た、実施例 1 と同様な方法で各成分の分析を行った。

図 2 6 に仮焼体の磁気特性 (σ_s と HcJ) を示す。表 1 1 に実験を行った各サンプルの分析値を示す。また表 1 1 には、この分析値をもとにして計算した x , y , z の値を併せて示す。図 2 7 に、空气中 1 2 2 0℃で 1 時間焼成した焼結体の磁気特性 (Br と HcJ) を表 1 1 の x , y に対してプロットした結果を示す。図 2 8 に、本焼成時の酸素濃度を 1 0 0 %としたときの焼結体の HcJ から、酸素濃度を 2 0 %としたときの焼結体の HcJ を引いた値をプロットした結果を示す。

表 1 1
焼結体の分析値 (原子%)

Sample	Fe	Mn	Sr	Ba	Si	Ca	La	Co	Al	Cr	x	y	z
0*	90.27	0.33	7.19	0.07	0.70	1.07	0.04	0.03	0.11	0.19	0.00	0.00	1.04
4004	89.91	0.35	7.01	0.07	0.70	1.10	0.30	0.31	0.11	0.14	0.04	0.04	1.03
401	89.48	0.35	6.96	0.07	0.70	1.10	0.29	0.75	0.10	0.18	0.04	0.10	1.04
402	88.79	0.35	6.86	0.07	0.68	1.04	0.34	1.53	0.10	0.23	0.06	0.20	1.06
1004	89.90	0.35	6.61	0.06	0.69	1.10	0.75	0.33	0.10	0.19	0.10	0.04	1.03
101	89.43	0.35	6.56	0.06	0.70	1.11	0.73	0.77	0.10	0.18	0.10	0.10	1.03
102	88.86	0.35	6.44	0.06	0.69	1.05	0.73	1.47	0.10	0.22	0.10	0.20	1.05
2004	89.86	0.35	5.85	0.06	0.69	1.11	1.45	0.33	0.10	0.17	0.20	0.04	1.03
201	89.42	0.34	5.86	0.06	0.71	1.11	1.48	0.75	0.12	0.15	0.20	0.10	1.02
202	88.69	0.34	5.84	0.06	0.70	1.11	1.47	1.49	0.10	0.18	0.20	0.19	1.03
203	88.13	0.35	5.74	0.06	0.68	1.05	1.44	2.19	0.11	0.24	0.20	0.29	1.05
204	87.37	0.34	5.73	0.06	0.68	1.04	1.44	2.92	0.16	0.24	0.20	0.39	1.05
205	88.71	0.34	5.72	0.06	0.69	1.04	1.44	3.64	0.11	0.25	0.20	0.48	1.05
301	89.37	0.34	5.11	0.05	0.70	1.11	2.18	0.81	0.11	0.19	0.30	0.11	1.03
302	88.65	0.34	5.14	0.05	0.69	1.11	2.22	1.50	0.10	0.17	0.30	0.20	1.02
303	87.97	0.34	5.16	0.05	0.68	1.10	2.22	2.27	0.10	0.15	0.30	0.30	1.02
304	87.27	0.34	5.07	0.05	0.69	1.08	2.18	2.96	0.10	0.23	0.30	0.39	1.04
305	86.67	0.34	5.06	0.05	0.69	1.06	2.17	3.69	0.10	0.25	0.30	0.49	1.04
401	89.45	0.34	4.39	0.04	0.70	1.09	2.87	0.81	0.09	0.21	0.40	0.11	1.04
402	88.72	0.33	4.41	0.04	0.71	1.09	2.92	1.50	0.10	0.16	0.40	0.20	1.03
403	87.98	0.33	4.40	0.04	0.71	1.09	2.92	2.25	0.10	0.16	0.40	0.30	1.03
404	87.20	0.33	4.40	0.04	0.73	1.10	2.92	3.00	0.12	0.15	0.40	0.40	1.03
405	86.06	0.34	4.40	0.04	0.69	1.09	2.92	3.71	0.10	0.16	0.42	0.50	1.10
502	88.71	0.34	3.66	0.04	0.69	1.09	3.61	1.49	0.16	0.19	0.50	0.20	1.03
503	87.99	0.33	3.62	0.04	0.69	1.09	3.61	2.23	0.22	0.17	0.50	0.30	1.04
504	87.13	0.33	3.60	0.04	0.69	1.11	3.66	2.99	0.27	0.17	0.50	0.40	1.03
505	86.42	0.33	3.61	0.04	0.69	1.11	3.66	3.74	0.24	0.16	0.50	0.51	1.01
703	88.14	0.34	2.17	0.03	0.89	1.08	5.00	2.22	0.08	0.24	0.70	0.30	1.05
904	87.60	0.35	0.77	0.01	0.66	1.04	6.25	2.86	0.12	0.34	0.89	0.38	1.07
905	86.85	0.35	0.71	0.01	0.88	1.05	6.26	3.57	0.10	0.41	0.90	0.47	1.08
LF004*	90.29	0.35	6.87	0.07	0.70	1.10	0.32	0.01	0.08	0.20	0.04	0.00	1.05
LF01*	90.29	0.35	6.46	0.07	0.70	1.10	0.74	0.01	0.09	0.19	0.10	0.10	1.05
LF02*	90.28	0.35	5.78	0.06	0.69	1.09	1.46	0.00	0.08	0.18	0.20	0.00	1.04
LF03*	90.84	0.35	5.08	0.05	0.71	1.11	2.19	0.00	0.09	0.20	0.30	0.00	1.04
LF04*	90.29	0.35	4.29	0.05	0.69	1.09	2.88	0.00	0.09	0.27	0.40	0.00	1.05
LF05*	90.31	0.35	3.55	0.04	0.69	1.09	3.57	0.00	0.09	0.29	0.50	0.00	1.06
Co2*	89.97	0.35	7.19	0.07	0.68	1.10	0.03	0.32	0.08	0.19	0.00	0.04	1.04
Co3*	89.54	0.35	7.22	0.08	0.69	1.09	0.00	0.74	0.08	0.19	0.00	0.10	1.04
Co4*	88.80	0.36	7.15	0.07	0.67	1.07	0.01	1.47	0.09	0.30	0.00	0.20	1.05
Co5*	88.12	0.36	7.12	0.08	0.69	1.07	0.00	2.18	0.09	0.27	0.00	0.29	1.06
Co6*	87.44	0.35	7.12	0.07	0.67	1.08	0.00	2.85	0.09	0.30	0.00	0.38	1.06
Co7*	86.66	0.35	7.16	0.07	0.69	1.10	0.00	3.56	0.09	0.30	0.00	0.47	1.05

* : 比較例

図から明らかなように、本発明範囲では高い磁気特性が得られていることがわかる。このとき、X線回折により、解析した結果、いずれの点においてもマグネトプランバイト相（M相）の存在が確認された。

図27、28から、 $x/y = 1.3 \sim 2$ で、高いHcJが得られることがわかる。また、この範囲で、HcJの焼成雰囲気依存性が小さくなっていることがわかる。

実施例15（ボンド磁石用フェライト粒子）

実施例14において、 $x = y = 0$ （比較例）と、 $x = y = 0.3$ （実施例）の仮焼体を、乾式振動ミルで粉碎を行った後、空气中1000℃で5分間アニールを行った。このときのフェライト粒子のHcJおよびHcJの温度特性を測定した。また、市販のブラマグについても同様にHcJおよびHcJの温度特性をVSMにより測定した。結果を下記に示す。

表12

サンプル	HcJ (kOe)	$\Delta HcJ/HcJ$ (Oe/℃)
実施例(粉碎粉)	2.10	0.8
実施例(アニール粉)	4.31	-1.6
比較例(粉碎粉)	1.75	1.5
比較例(アニール粉)	3.96	3.9
比較例(市販ブラマグ)	3.18	4.4

上記表から明らかなように、本発明のサンプルは、HcJおよびHcJの温度特性が改善されていた。

上記のようにして作製したボンド磁石用フェライト粒子に、シランカップリング剤を添加して表面処理を行ったフェライト粒子：90重量部と、ナイロン12：10重量部とを配合し、混練、造粒を行った。その後、磁場中射出成型機によって成形を行い磁気特性等を評価した。その結果HcJの温度特性は、上記実施例と同様に改善されていた。

実施例 16 (焼結磁石の応用)

実施例 1 において、本発明サンプルを、測定用の円柱形状から C 型のモータの界磁用磁石の形状に変えた他は実施例 1 と同様にしてモータ用 C 型形状焼結磁石を得た。得られたコア材を従来の材質の焼結磁石に代えてモータ中に組み込み、定格条件で動作させたところ良好な特性を示した。また、そのトルクを測定したところ、従来のコア材を用いたモータより上昇していた。

以上の実施例から、本発明の効果が明らかである。

産業上の利用可能性

以上のように本発明によれば、六方晶フェライトの飽和磁化と磁気異方性とを同時に高めることにより、従来の六方晶フェライト磁石では達成不可能であった高い残留磁束密度と高い保磁力とを有するフェライト磁石を提供することである。また、本発明の他の目的は、高い残留磁束密度と高い保磁力とを有すると共に、保磁力の温度特性が極めて優れ、特に低温域においても保磁力の低下が少ないフェライト磁石を提供することである。また、本発明の他の目的は、粒径 $1\ \mu\text{m}$ を超える比較的粗いフェライト粒子を用いて高残留磁束密度と高保磁力とを有するフェライト磁石を実現することである。また、本発明の他の目的は、高い残留磁束密度を有する磁気記録媒体を提供することである。また、本発明の他の目的は、高効率、高トルクで小型・軽量化の可能なモータを提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 六方晶構造を有するフェライトを主相とし、かつSr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、Srを必ず含むものをAとし、

希土類元素（Yを含む）およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含むものをRとし、

CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、

A、R、FeおよびMそれぞれの金属元素の総計の構成比率が、全金属元素量に対し、

A：1～13原子%、

R：0.05～10原子%、

Fe：80～95原子%、

M：0.1～5原子%

である組成を有する酸化物磁性材料。

2. 式I $A_{1-x}R_x(Fe_{1-z}M_z)_2O_{10}$

と表したとき、

$0.04 \leq x \leq 0.9$ 、

$0.04 \leq y \leq 0.5$ 、

$0.7 \leq z \leq 1.2$

である請求の範囲第1項記載の酸化物磁性材料。

3. 前記M中のCoの比率が10原子%以上である請求の範囲第1項記載の酸化物磁性材料。

4. 請求の範囲第1項記載の酸化物磁性材料を含有するフェライト粒子。

5. 式I $A_{1-x}R_x(Fe_{1-z}M_z)_2O_{10}$

と表したとき、

$$0.04 \leq x \leq 0.9,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.8 \leq x/y \leq 20,$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

である請求の範囲第4項記載のフェライト粒子。

6. Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、Srを必ず含むものをAとし、

希土類元素（Yを含む）およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含むものをRとし、

CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、

A、R、FeおよびMを含有し、

-50℃～50℃における固有保磁力（HcJ）の温度依存性（Oe/℃）の絶対値を $|\Delta HcJ/\Delta T|$ と表し、HcJの単位をkOeとしたとき、

$$\text{式III} \quad |\Delta HcJ/\Delta T| \leq 5/3 HcJ - 7/3$$

を満足する固有保磁力（HcJ）および温度依存性（Oe/℃）を有するフェライト粒子。

7. 請求の範囲第4項記載のフェライト粒子を含むボンディッド磁石。

8. 請求の範囲第1項記載の酸化物磁性材料を含有する焼結磁石。

9. 式II $A_{1-x}R_x(Fe_{1-y}M_y)_zO_{10}$

と表したとき、

$$0.04 \leq x \leq 0.9,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.4 \leq x/y \leq 4,$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

である請求の範囲第8項記載の焼結磁石。

10. 25℃での固有保磁力HcJ (単位kOe) と残留磁束密度Br (単位kG) とが、 $HcJ \geq 4$ のとき

$$\text{式IV } Br + 1 / 3HcJ \geq 5.75$$

を満足し、 $HcJ < 4$ のとき

$$\text{式V } Br + 1 / 10HcJ \geq 4.82$$

を満足する請求の範囲第8項記載の焼結磁石。

11. -25℃での保磁力HcJ (単位kOe) と残留磁束密度Br (単位kG) とが、

$$\text{式VI } Br + 1 / 3HcJ \geq 5.95$$

を満足する請求の範囲第8項記載の焼結磁石。

12. -50℃～50℃における保磁力の温度係数の絶対値が0.25%/℃以下である請求の範囲第8項記載の焼結磁石。

13. Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、Srを必ず含むものをAとし、

希土類元素(Yを含む) およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含むものをRとし、

CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、

A、R、FeおよびMを含有し、

25℃での保磁力HcJ (単位kOe) と残留磁束密度Br (単位kG) とが、 $HcJ \geq 4$ のとき

$$\text{式IV } Br + 1 / 3HcJ \geq 5.75$$

を満足し、 $HcJ < 4$ のとき

$$\text{式V } Br + 1 / 10HcJ \geq 4.82$$

を満足する焼結磁石。

14. Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であ

って、S rを必ず含むものをAとし、

希土類元素 (Yを含む) およびB iから選択される少なくとも1種の元素であ
ってL aを必ず含むものをRとし、

C oであるかC oおよびZ nをMとしたとき、

A, R, F eおよびMを含有し、

-25℃での保磁力HcJ (単位kOe) と残留磁束密度B r (単位kG) とが、

$$\text{式VI } B r + 1 / 3 H c J \geq 5.95$$

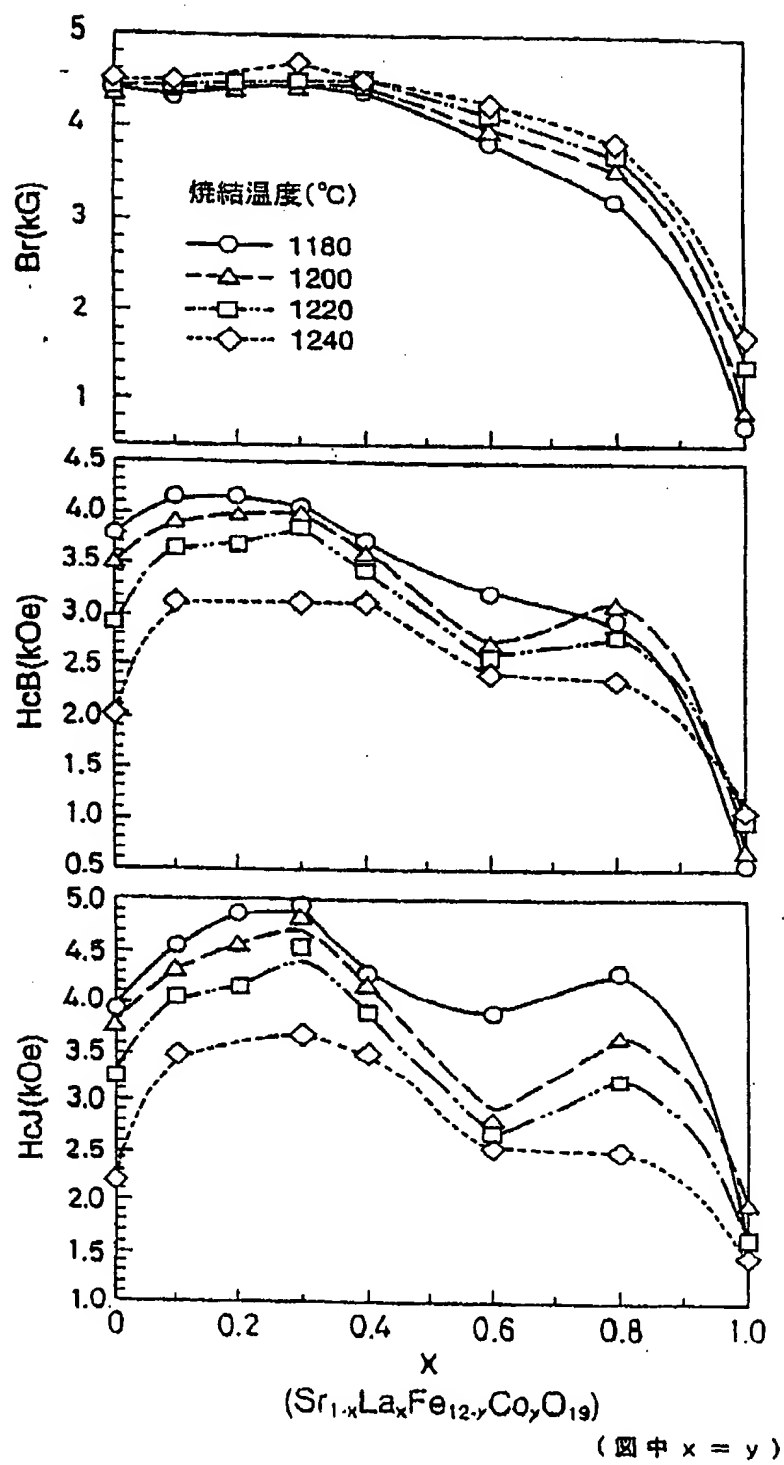
を満足する焼結磁石。

15. 請求の範囲第8項記載の焼結磁石を有するモータ。

16. 請求の範囲第1項記載の酸化物磁性材料を含有する薄膜磁性層を有する
磁気記録媒体。

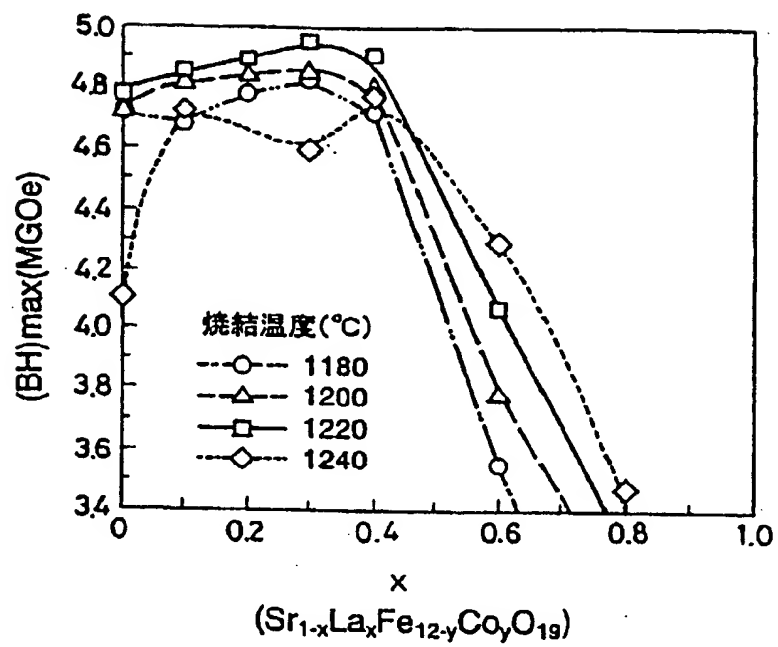
FIG. 1

1/24



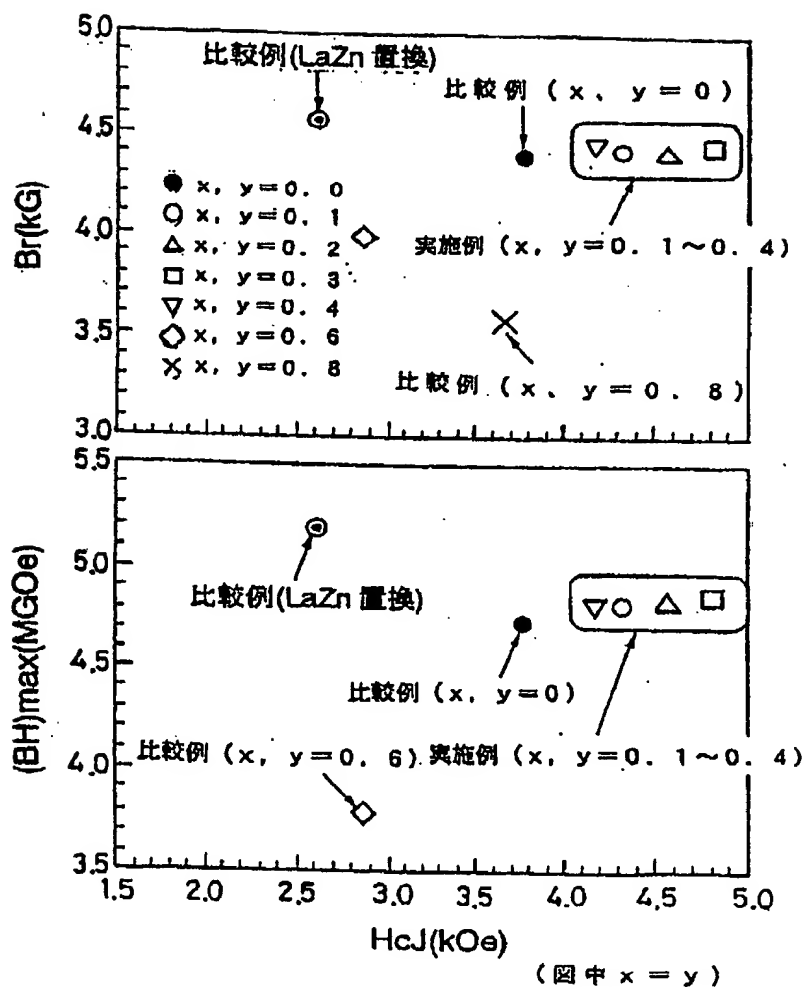
2/24

FIG. 2

(图中 $x=y$)

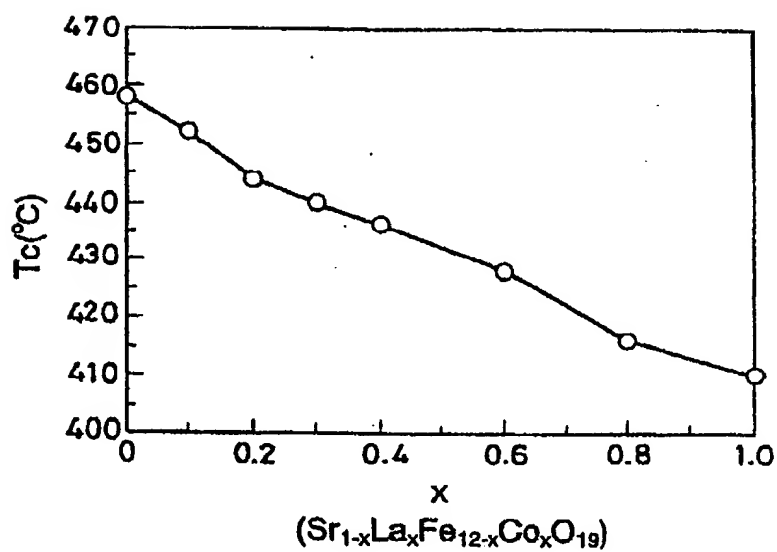
3/24

FIG. 3



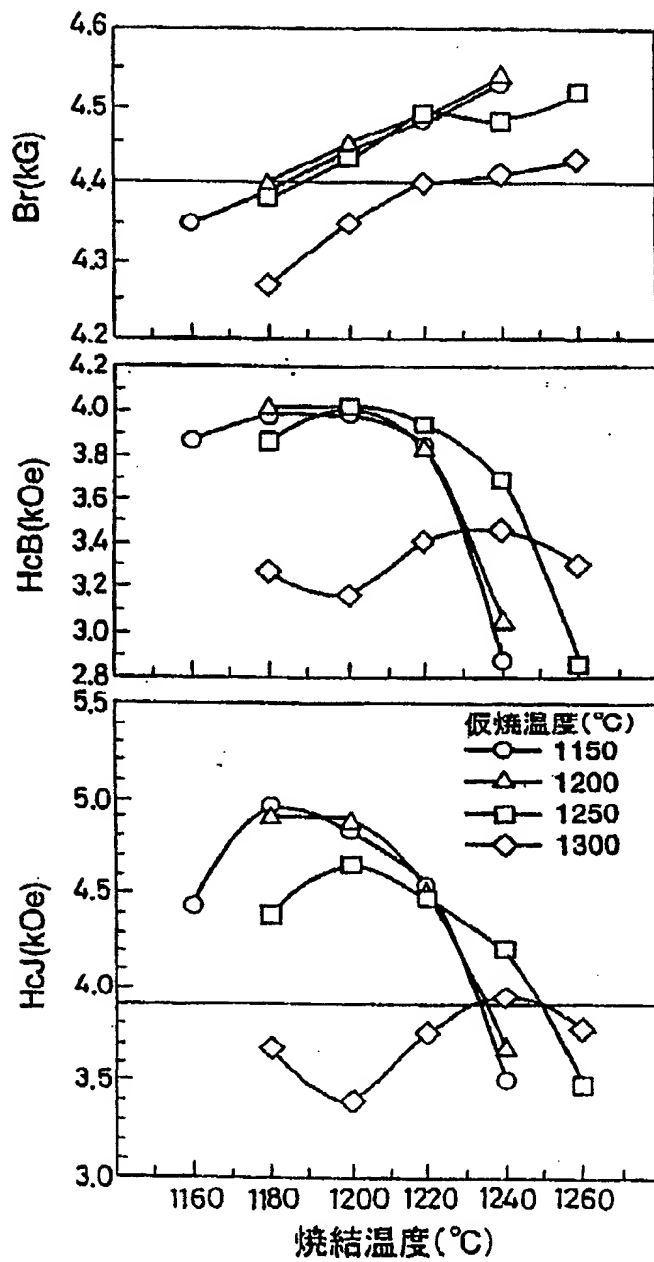
4/24

FIG. 4

(圖中 $x=y$)

5/24

FIG. 5



6/24

FIG. 6

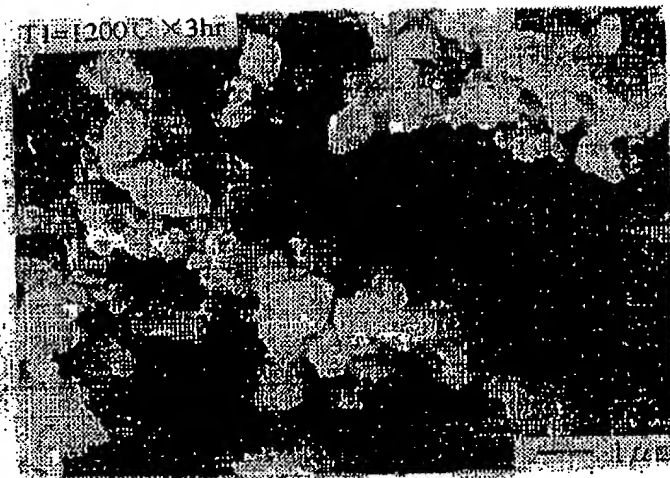
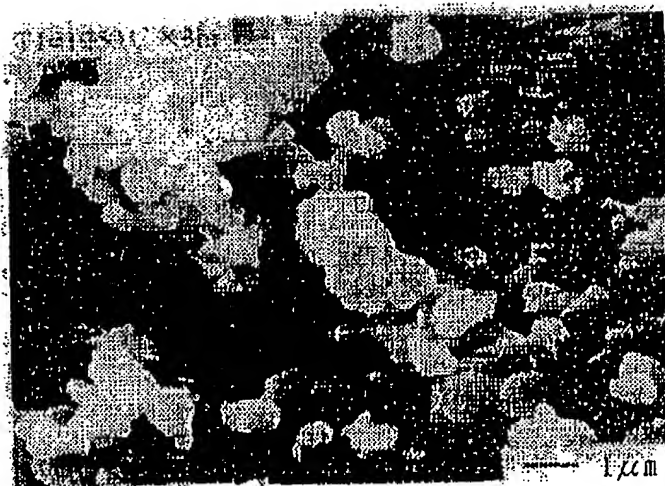


FIG. 7



7/24

FIG. 8

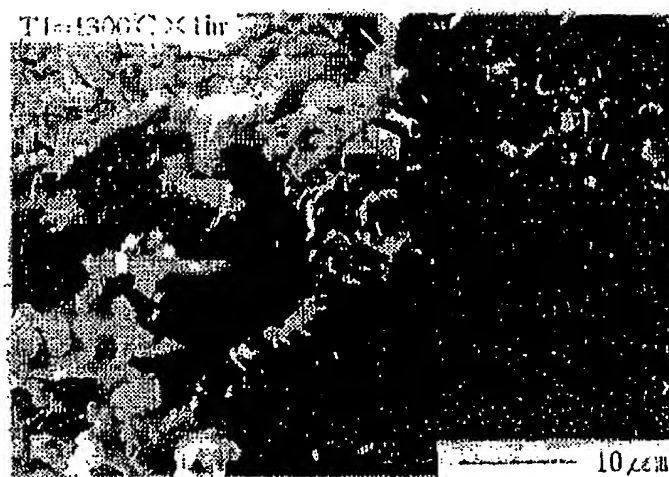
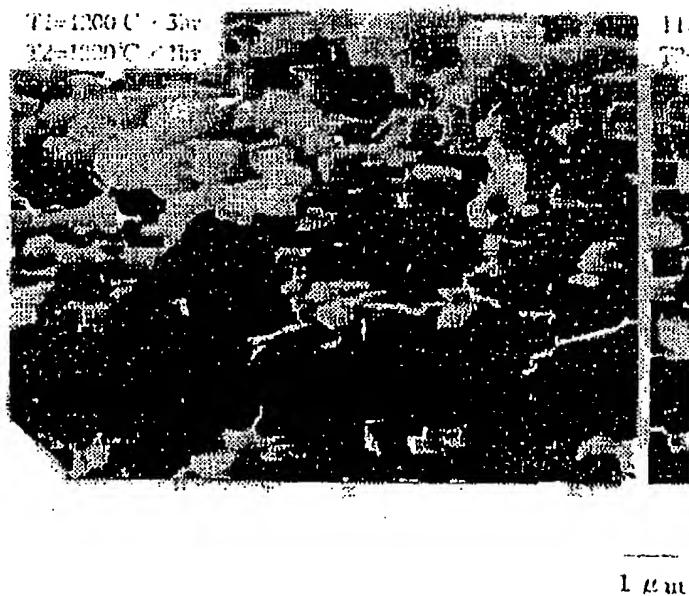
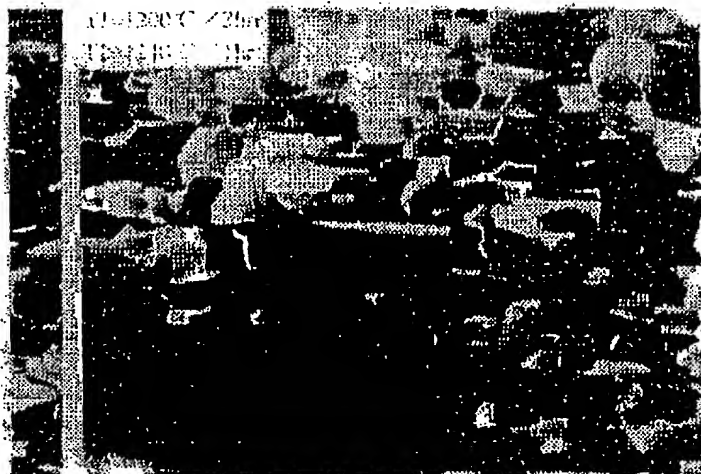


FIG. 9



8/24

FIG. 10



1 μ m

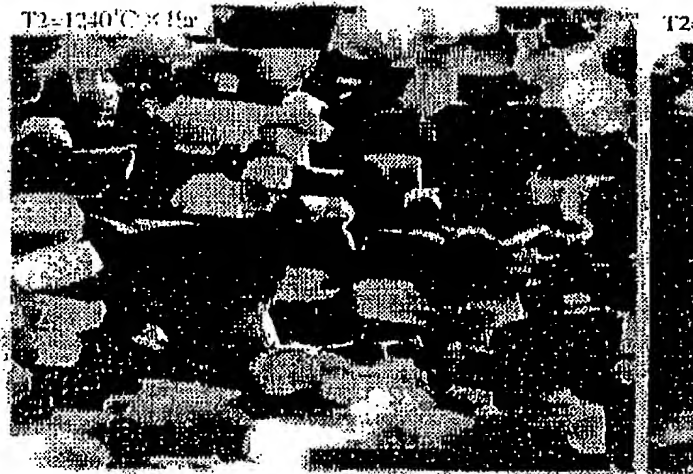
FIG. 11



1 μ m

9/24

FIG. 12



1/100

10/24

FIG. 13

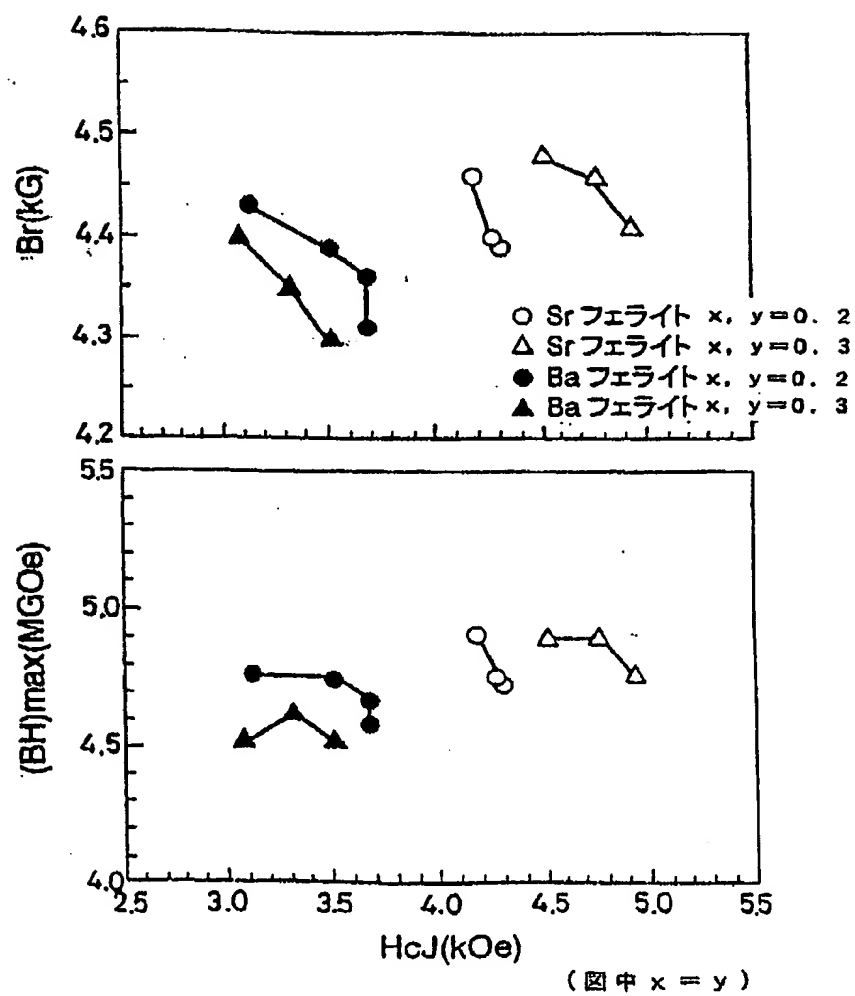


FIG. 14

11/24

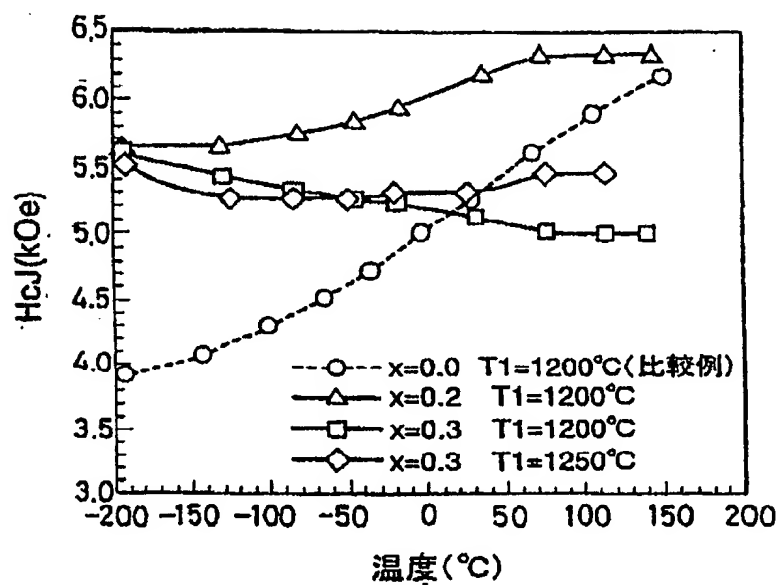
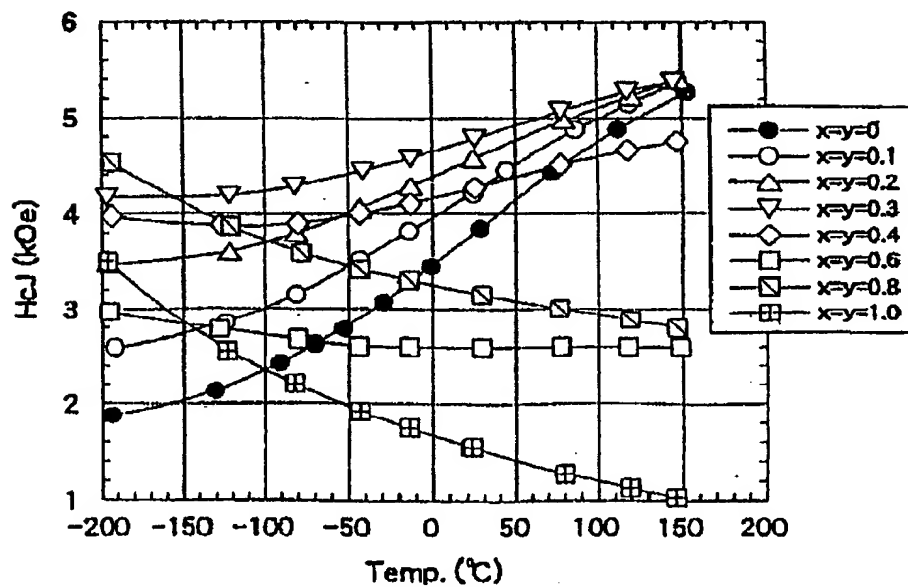
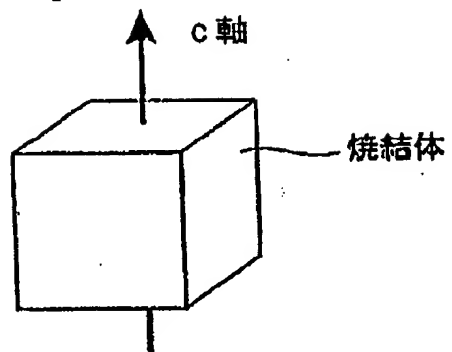


FIG. 15



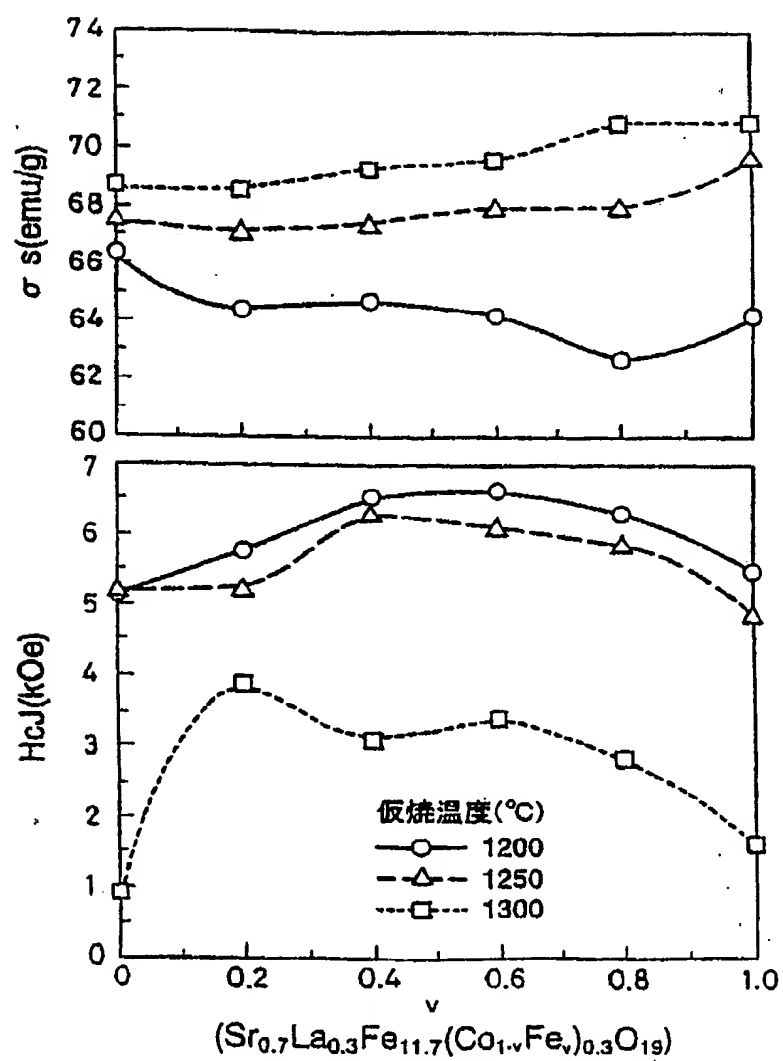
12/24

FIG. 16



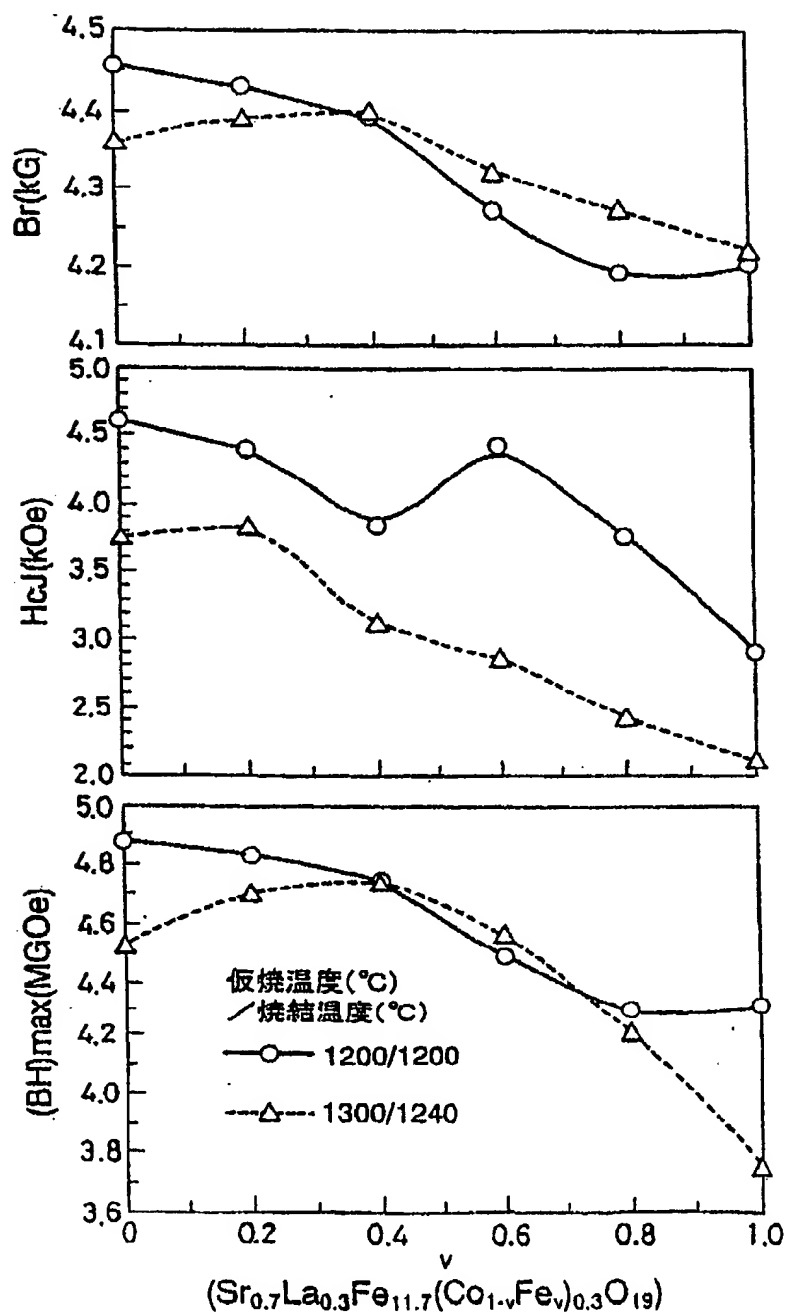
13/24

FIG. 17



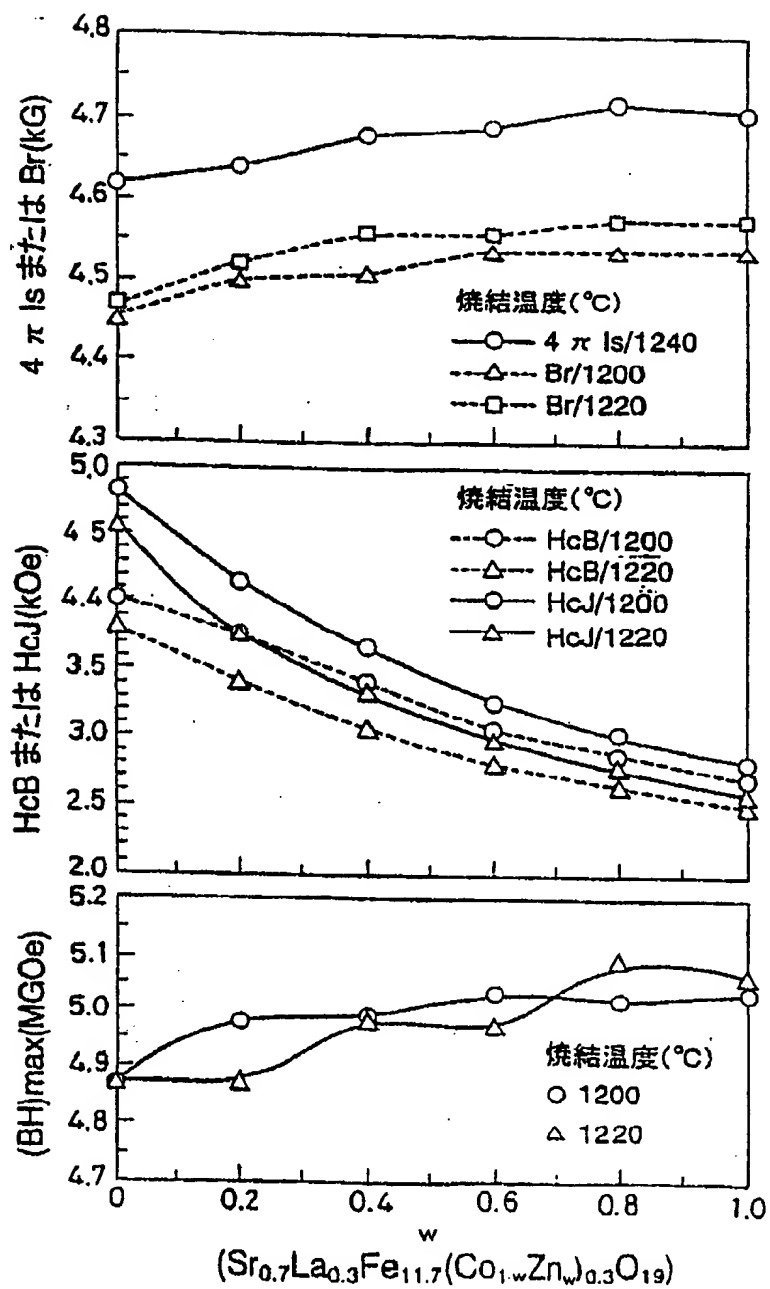
14/24

FIG. 18



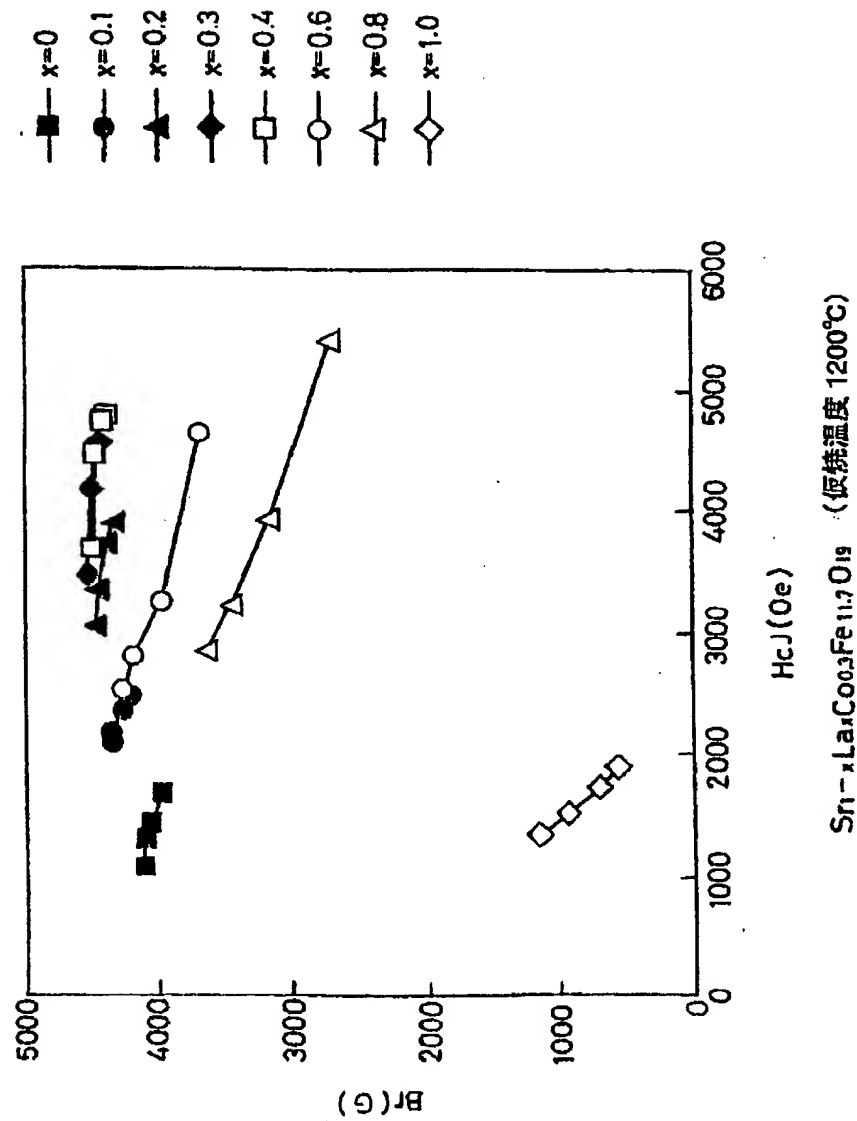
15/24

FIG. 19



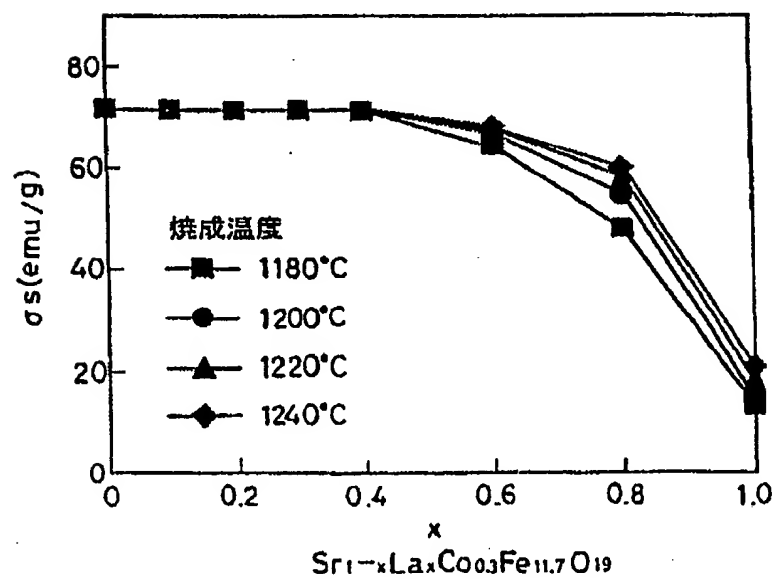
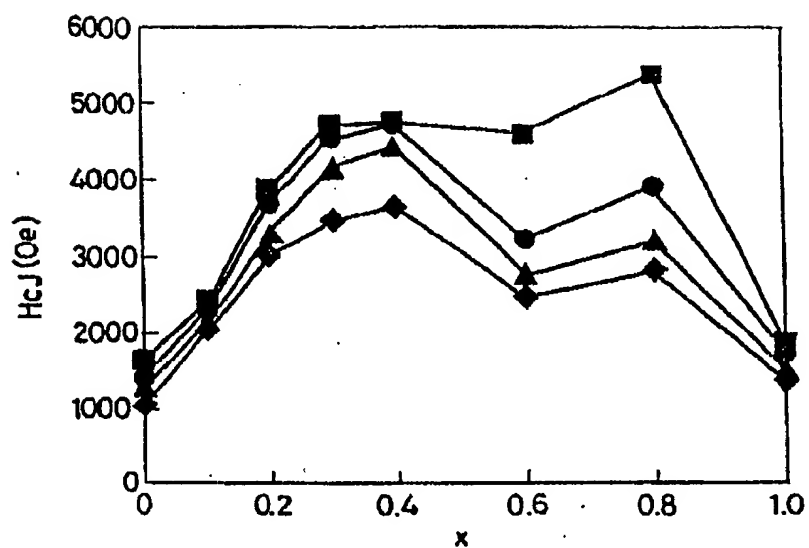
16/24

FIG. 20



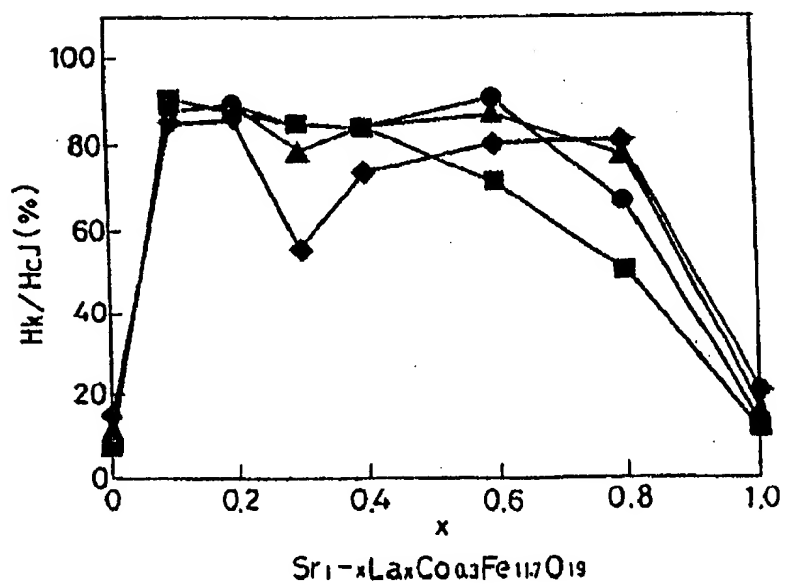
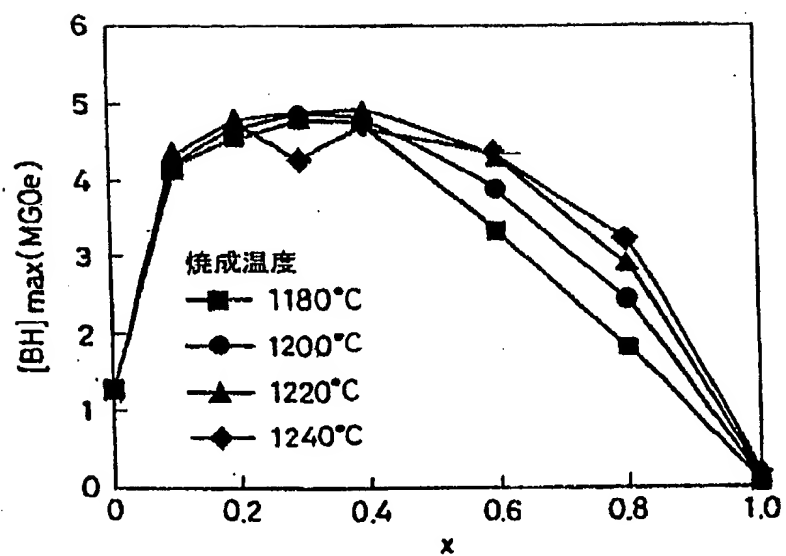
17/24

FIG. 21



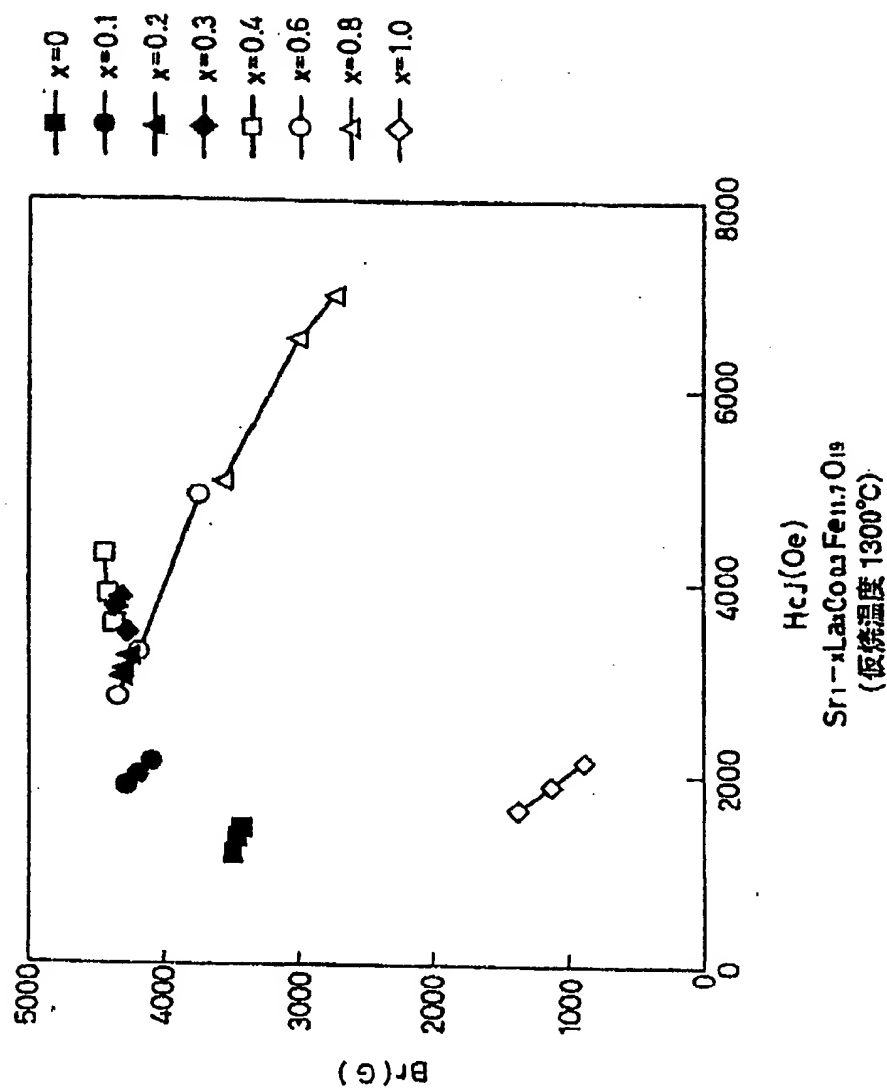
18/24

FIG. 22



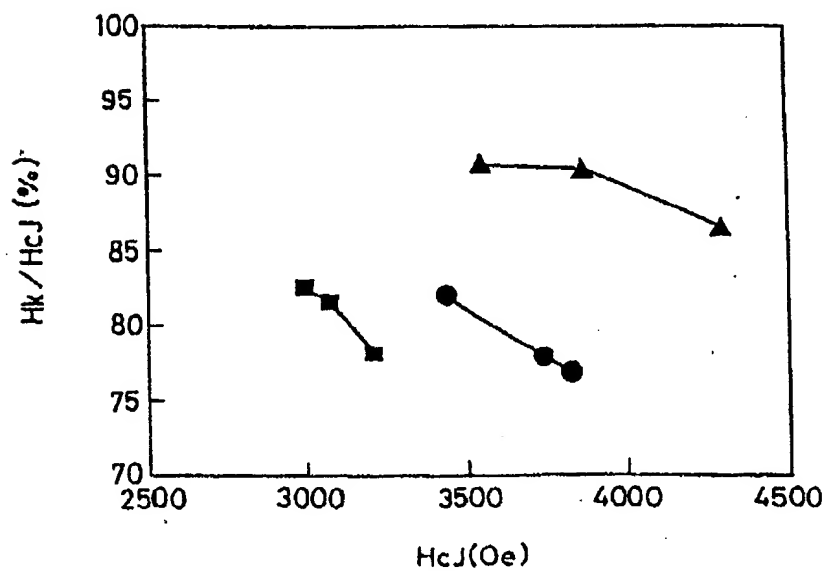
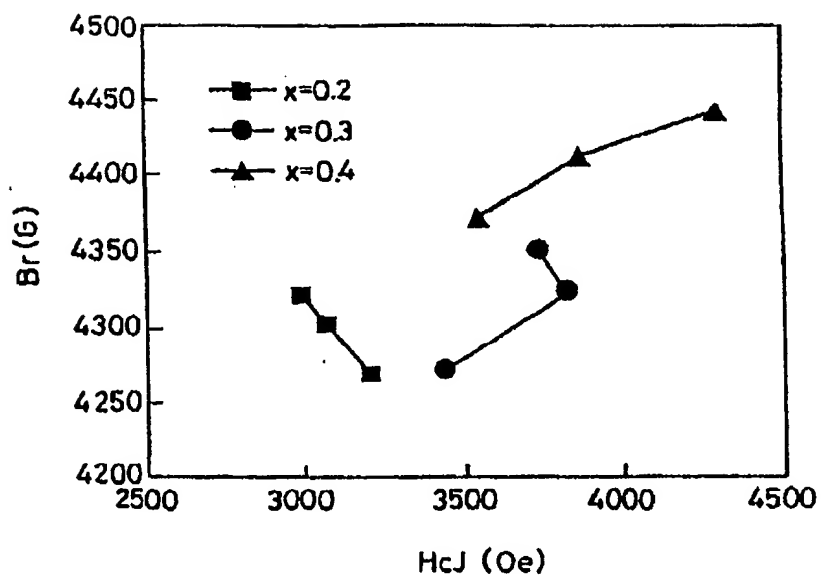
19/24

FIG. 23



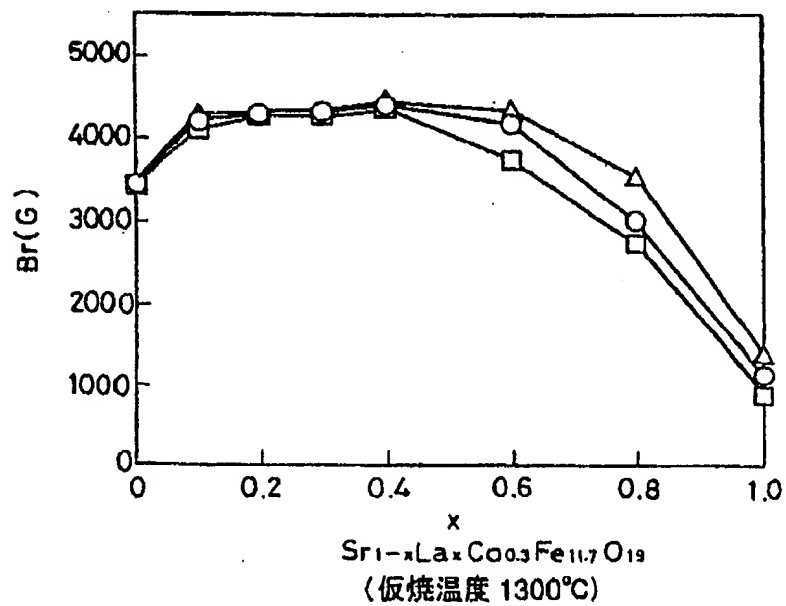
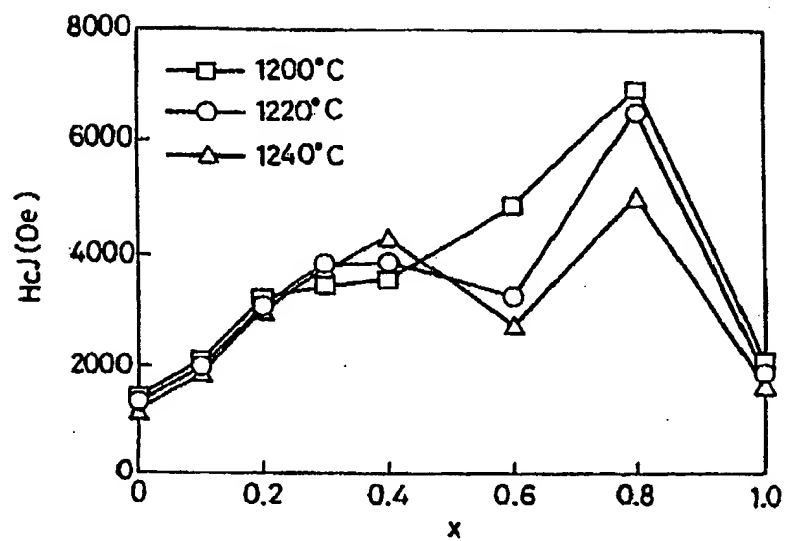
20/24

FIG. 24



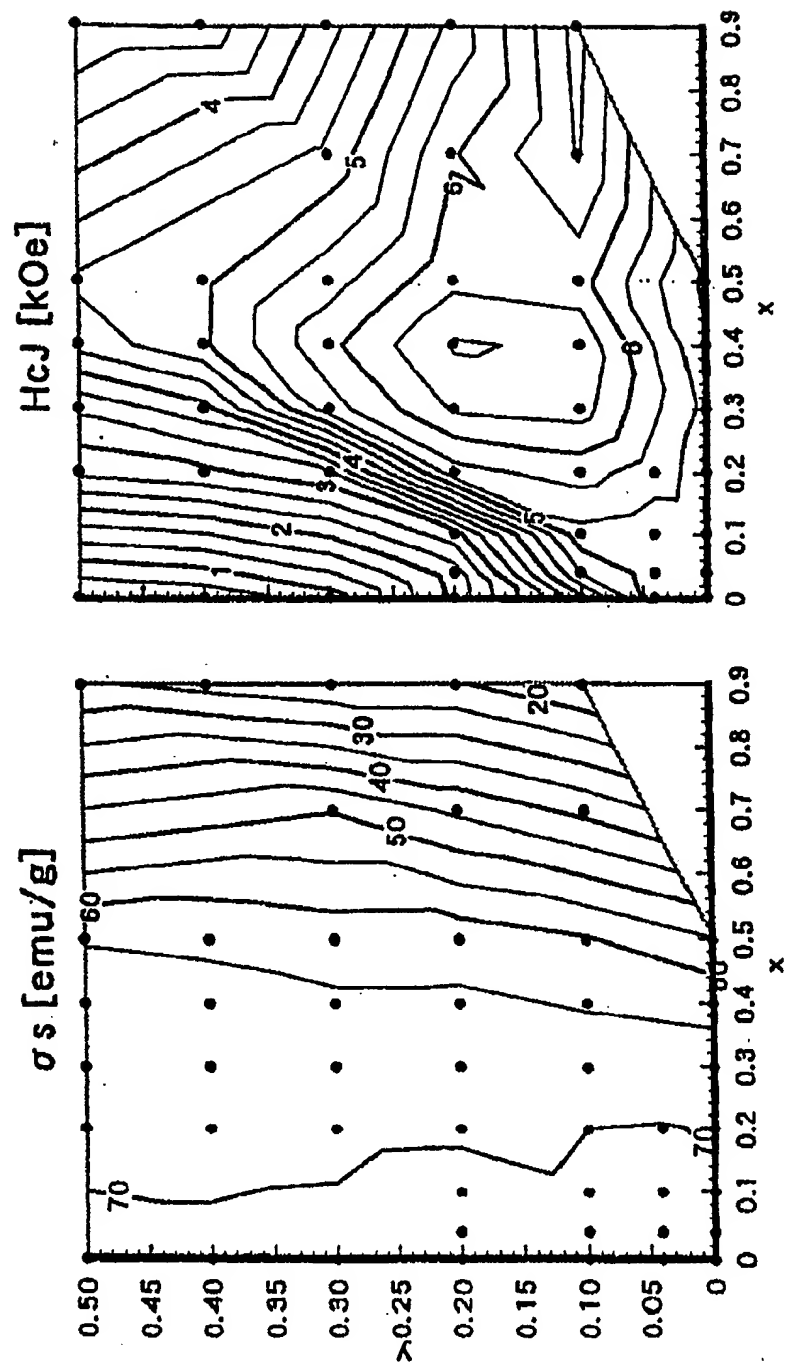
21/24

FIG. 25



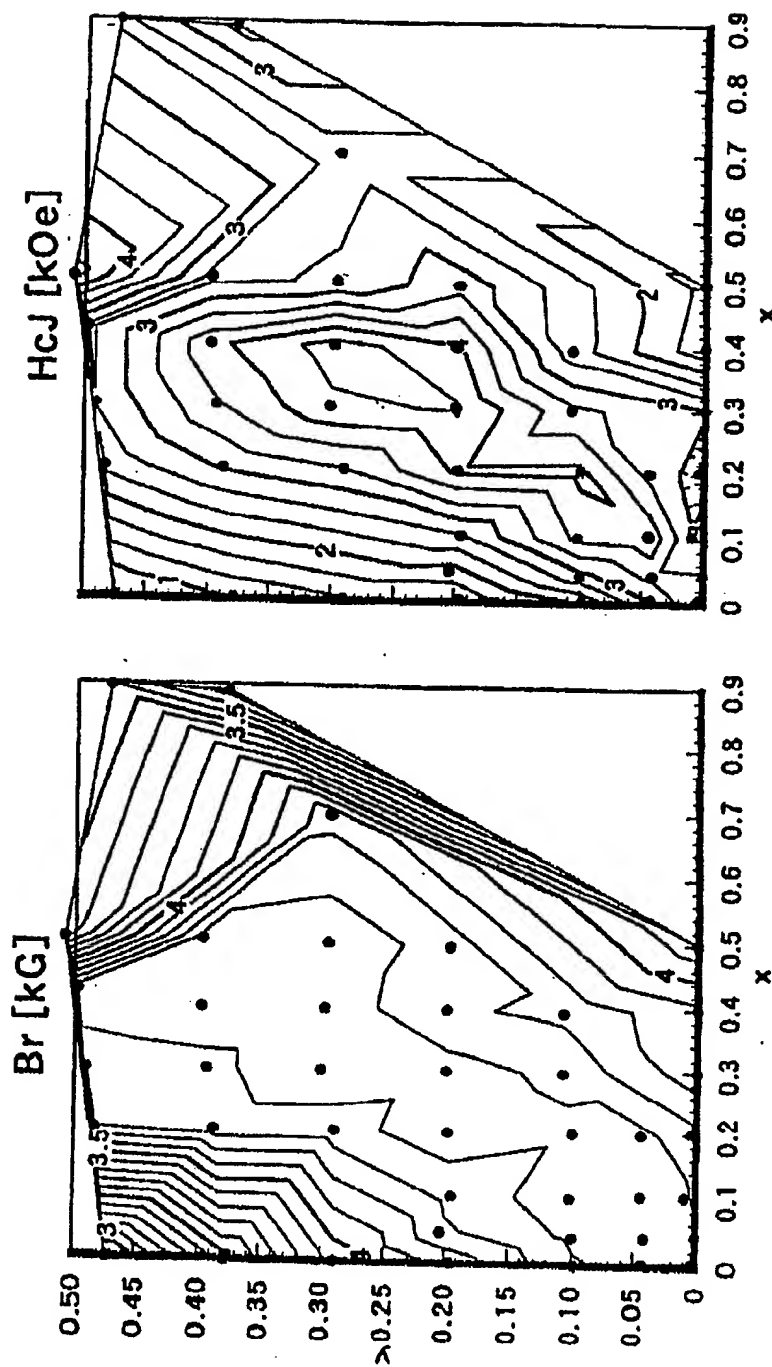
22/24

FIG. 26



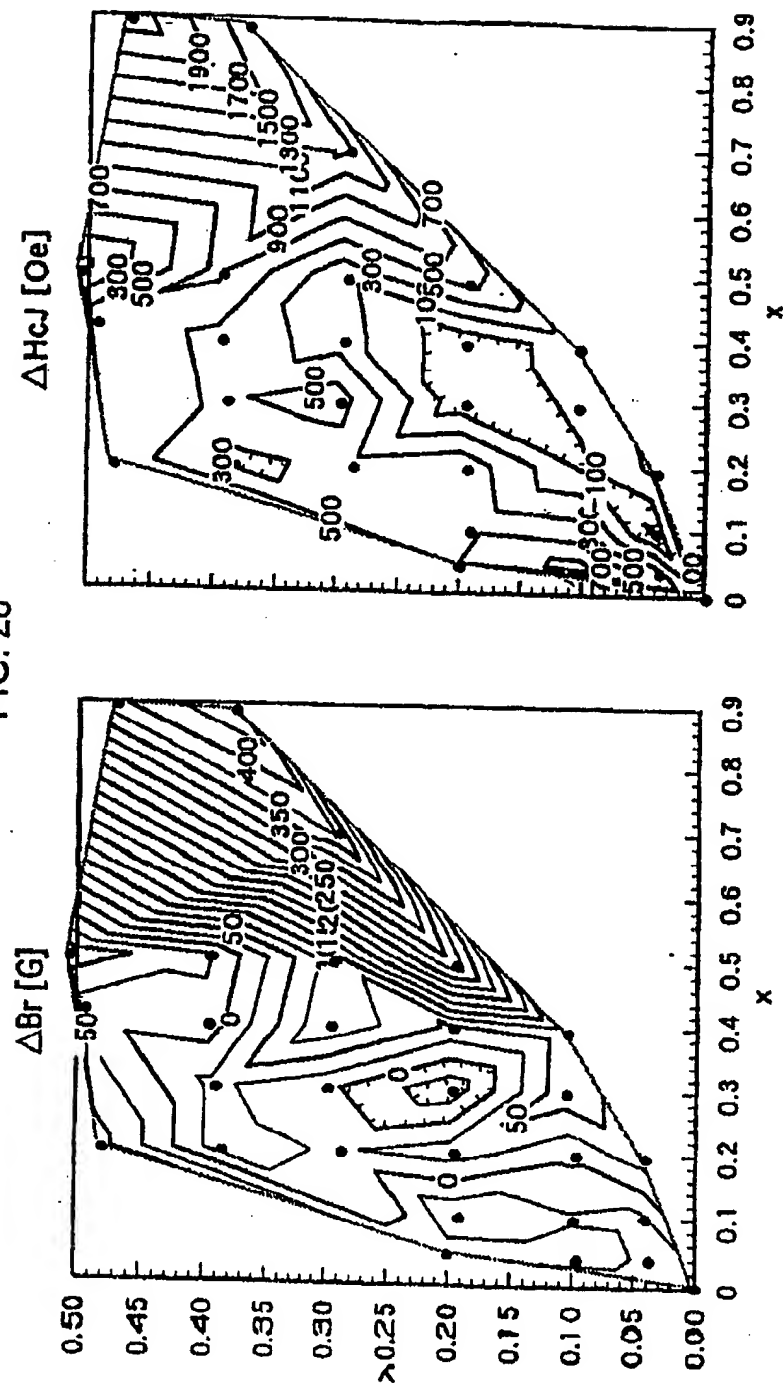
23/24

FIG. 27



24/24

FIG. 28



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ H01F 1/11		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ H01F 1/11		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1940-1998年 日本国公開実用新案公報 1971-1998年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 60-63715, A (株式会社東芝), 12. 4月. 1 985 (12. 04. 85), 特許請求の範囲, (ファミリーな し)	1-6 7-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
19. 05. 98	02.06.98	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	5E 7371
日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	平塚 義三	
	電話番号 03-3581-1101 内線 3521	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ H01F1/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁶ H01F1/11Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 60-63715, A (Toshiba Corp.), April 12, 1985 (12. 04. 85), Claims (Family: none)	1-6
Y		7-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
May 19, 1998 (19. 05. 98)Date of mailing of the international search report
June 2, 1998 (02. 06. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.